

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física "Gleb Wataghin"

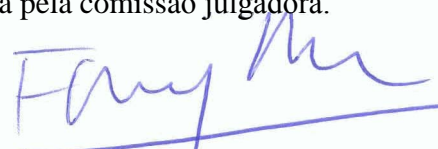

Tese de Doutorado

**"Efeito do Carbono no Processo de Nitrocarburização
com Plasma Pulsado da Liga Metálica AISI H13"**

Aluno: Rodrigo Leonardo de Oliveira Basso

Orientador: Prof. Dr. Fernando Alvarez

Este exemplar corresponde a redação final
da Tese de Doutorado defendida pelo aluno
Rodrigo Leonardo de Oliveira Basso e
aprovada pela comissão julgadora.

Campinas, 07 de novembro de 2007.

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

B295e	<p>Basso, Rodrigo Leonardo de Oliveira</p> <p>Efeito do carbono no processo de nitrocarburização com plasma pulsado da liga metálica AISI H13 / Rodrigo Leonardo de Oliveira Basso. -- Campinas, SP : [s.n.], 2007.</p> <p>Orientador: Fernando Alvarez.</p> <p>Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".</p> <p>1. Nitretação por plasma. 2. Nitrocarburização a plasma. 3. Carbonitretação a plasma. 4. Implantação iônica. 5. Engenharia de superfície por plasma. 6. Aço-ferramenta. I. Alvarez, Fernando. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.</p> <p style="text-align: right;">(vsv/ifgw)</p>
-------	---

- **Título em inglês:** Carbon effect on pulsed plasma nitrocarburizing process in AISI H13 tool steel
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 - 1. Plasma nitriding
 - 2. Plasma nitrocarburizing
 - 3. Plasma carbonitriding
 - 4. Ion implantation
 - 5. Plasma surface engineering
 - 6. Tool-steel
- **Área de concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Doutor em Ciências
- **Banca examinadora:**
 - Prof. Fernando Alvarez
 - Prof. Israel Jacob Rabin Baumvol
 - Prof. Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa
 - Prof. Daniel Wisnivesky
 - Prof. Francisco das Chagas Marques
- **Data da defesa:** 07/11/2007
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



Secretaria de Pós-Graduação - Tel: (19) 3521-5305 FAX: (19) 3521-4142

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **RODRIGO LEONARDO DE OLIVEIRA BASSO - RA 029442**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN" DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 07/11/2007.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Fernando Alvarez – DFA/IFGW/UNICAMP
(Orientador do Candidato)

Prof. Dr. Israel Jacob Rabin Baumvol – IF/UFRGS

Prof. Dr. Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa – DF/PUC/RJ

Prof. Dr. Daniel Wisnivesky – DFMC/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques – DFA/IFGW/UNICAMP

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao Professor Dr. Fernando Alvarez, pela valiosa orientação, apoio, paciência e disposição, sem a qual não seria possível a realização desse trabalho.

Quero agradecer em especial aos professores, Daniel Ugarte, Daniel Wisnivesky, Francisco Marques, pela valiosa contribuição em discussões sobre esse trabalho.

Aos amigos e companheiros de grupo e de departamento, Carlos Alejandro Figueroa, Luiz Fernando Zagonel, Javier Saez Acuña, Pablo Paredes, Érika Ochoa, Marcelo Hugenin Maia Costa e tantos outros que fizeram parte direta e indiretamente desse trabalho. Agradeço-lhes pela convivência harmoniosa, pela parceria e pelas críticas construtivas ao meu trabalho.

A todos os funcionários do Instituto de Física Gleb Wataghin, em especial os funcionários da CPG, pelo serviço competente que prestaram. Em especial, gostaria de agradecer aos funcionários do Departamento de Física Aplicada, principalmente ao Sr. Carlos Piacenti “Pia”, pelo competente serviço prestado ao nosso grupo, sem o qual não seria possível a realização desse trabalho.

Aos técnicos e pesquisadores do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron, pela paciência e dedicação dispensadas a mim no decorrer de todo o doutorado. Em especial, ao pesquisador Roosevelt Droppa Jr. E aos técnicos do Laboratório de Microscopia Eletrônica, Jefferson, Paulinho, Sidney, e todos os que colaboraram para a realização desse trabalho.

Agradeço as agências brasileiras de fomento a pesquisa, CAPES, CNPq e FAPESP, pelo apoio financeiro.

Não posso deixar de agradecer a minha família querida. Meus filhos João e Luiz, e minha esposa Edna que sempre me apoiou e acreditou em meu trabalho. Vocês são a inspiração para seguir sempre em frente. Amo vocês.

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo sobre os efeitos da incorporação de carbono e nitrogênio na formação de uma camada monofásica, compacta e homogênea, composta por carbonitreto do tipo $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}(\text{C},\text{N})$, na superfície da liga metálica AISI H13. Também são apresentados estudos sobre os efeitos da incorporação desses elementos nas propriedades mecânicas, químicas e na microestrutura da superfície da liga metálica. A incorporação desses elementos na superfície do material foi feita utilizando-se o tratamento termoquímico de nitrocarburização por plasma pulsado em atmosferas contendo $\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4$ em diferentes proporções. Além da composição da atmosfera de tratamento, também foram variadas a temperatura e o tempo de tratamento. De maneira a complementar o estudo do comportamento da liga metálica frente ao tratamento termoquímico a plasma, também foram preparadas amostras com atmosferas oxidantes contendo CO_2 .

A análise da composição química da superfície das amostras foi feita através de espectroscopia de fotoelétrons e mostra que a incorporação de nitrogênio sofre grande influência da quantidade de gás contendo carbono, presente no plasma. Porém a incorporação desses elementos não é diretamente proporcional à concentração do gás contendo esse elemento. Ao contrário do esperado, aumentando-se suficientemente a concentração desses elementos na atmosfera de tratamento, não acarreta em aumento na concentração dos mesmos no material. Por outro lado a análise através de difração de raios X revelou a formação de estruturas cristalinas consistentes com o diagrama de fases do sistema Fe-C-N. Para menores concentrações de compostos de carbono no plasma, a formação de nitreto e carbonitreto é predominante enquanto que maiores quantidades desse elemento levam ao surgimento da fase cementita $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$, indesejável por possuir baixa resistência mecânica.

As propriedades mecânicas da superfície foram estudadas através de medidas de nano e microdureza e seus resultados indicam que, como esperado, amostras com maior quantidade de nitrogênio incorporada possuem maior dureza da superfície. Esse comportamento é condizente com a microestrutura observada por microscopia eletrônica de varredura que mostra o entrelaçamento dos grãos da estrutura do aço e o preenchimento de seus contornos com carbonitreto de ferro que dificultam a movimentação dos planos cristalinos do cristal aumentando sua dureza.

Foi verificado que as concentrações de carbono e de nitrogênio contido no material exercem grande influência sobre a reatividade da superfície das amostras frente a processos corrosivos em meios contendo íons cloreto. Esse comportamento foi verificado através de medidas de corrosão em solução aquosa de NaCl a 0,9 vol.%. Novamente os resultados apontam que maior concentração de nitrogênio é responsável por conferir a superfície maior proteção contra corrosão. Esses resultados são atribuídos a presença de uma mono-fase compacta formada pela fase $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}(\text{C},\text{N})$ na superfície das amostras. Resultados menos significativos foram obtidos quando a superfície continha uma mistura de fases contendo $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$, $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{N}$, $\alpha\text{-Fe}$ e CrN .

ABSTRACT

This work presents a study on the effect of the incorporation of carbon and nitrogen on the formation of a single-phase homogeneous layer, composed by ϵ -Fe_{2.3}(C,N) carbonitrides, on the top surface of a AISI H13 tool steel. We also present studies on the effect of the incorporation of these elements (C and N) in the microstructure and in the mechanical and chemical properties of the surface of the metallic alloy. The incorporation of these elements in the surface of the material was made using the plasma nitrocarburizing thermochemical treatment in atmospheres containing N₂+H₂+CH₄ in different ratios. Beyond the composition of the treatment atmosphere, the temperature and the time of treatment had been also varied. In way to complement the study of the behavior of the metallic alloy we had been also prepared samples with oxidating atmospheres containing CO₂.

The chemical composition analysis of the sample's surface was made through X-ray photoelectron spectroscopy and pointed that nitrogen incorporation suffers great influence from the amount of gas containing carbon, on the plasma atmosphere. However the incorporation of these elements is not directly proportional to the concentration of the gas containing this element. In contrast, increasing enough the concentration of these elements in the treatment atmosphere, it does not cause increase in the concentration of the same element in the material's surface. On the other hand the X-ray diffraction analysis showed the formation of crystalline structures, consistent with the phase diagram of Fe-C-N system. For lesser carbon concentrations in the plasma, the formation of nitrides and carbides are predominant whereas bigger amounts of this element lead to the formation of the cementite phase (θ -Fe₃C, undesirable for possessing low resistance mechanics).

The mechanical properties of the surface had been studied by means of nano and microhardness and its results indicate that, as expected, samples with bigger amount of incorporated nitrogen possesses bigger hardness in its surface. This behavior is in agreement with the observed microstructure observed by scanning electron microscopy that show the interlacement of the grains of the steel structure and the fulfilling of its boundaries with iron carbonitrides that make it difficult the movement of the crystalline plans of the lattice increasing its hardness.

It was verified that the nitrogen and carbon concentrations in the material's surface, are of great influence on the reactivity of the surface regarding to corrosive processes in chlorine solutions. This behavior was verified by measurements of corrosion in NaCl aqueous solution. Again the results pointed that bigger nitrogen concentration is responsible for protecting the surface against corrosion process. These results are attributed to the presence of a compact and homogeneous ϵ -Fe_{2.3}(C,N) surface layer on the surface of the samples. Less significant results had been gotten when the surface contained a mixture of phases containing γ' -Fe₄N, ϵ -Fe_{2.3}N, α -Fe e CrN.

ÍNDICE GERAL

Agradecimentos	iv
Resumo	v
Abstract	vi
Índice Geral.....	vii
Índice de Figuras	x
Índice de Tabelas.....	xiii
Índice de Símbolos	xiv
Índice de Símbolos	xiv
1. Introdução	1
1.1. Motivações e Objetivos	1
1.2. Principais Contribuições.....	3
2. Fundamentação Teórica	4
2.1. Nitretação a Plasma.....	4
2.1.1. O Plasma	5
2.1.2. Interações do Plasma com a Superfície.....	7
2.1.3. Mecanismos de Formação dos Nitretos	9
2.1.4. Difusão do Nitrogênio no Sólido	11
2.1.5. Zona de Implantação e Zona de Difusão	13
2.1.6. Comparação entre Nitretação a Gás e Nitretação a Plasma	13
2.1.7. Composição da camada nitretada em função dos parâmetros de processos	15
2.2. Nitrocarburização a Plasma	19
2.3. Estrutura da Camada Nitretada	20
2.4. O Sistema Fe-N	21
2.5. O Sistema Ternário Fe-C-N	23
2.6. Estrutura Cristalina das Principais Fases	24
2.6.1. A fase γ_N	24
2.6.2. A fase γ' -Fe ₄ N	25
2.6.3. A fase ϵ -Fe ₂ 3N	26
2.6.4. A fase ζ -Fe ₂ N.....	27
2.6.5. A fase α'' -Fe ₁₆ N ₂	28
2.6.6. A fase θ -Fe ₃ C	29
3. Materiais e Métodos Experimentais.....	31
3.1. A liga metálica AISI H13.....	31
3.1.1. Composição Química	31
3.2. O Equipamento de Nitrocarburização a Plasma	32
3.3. Técnicas de Caracterização	35

3.3.1. Espectroscopia de Elétrons Fotoemitidos por Raios-X (XPS)	35
3.3.2. Microscopia Eletrônica	39
3.3.3. Difração de Raios X.....	40
3.3.4. O Método de Rietveld para a determinação da estrutura cristalina:	44
3.3.5. Medidas de Dureza	46
3.4. Fundamentos Básicos da Corrosão.....	50
3.4.1. Processo eletroquímico	51
3.4.2. Curvas de Polarização	53
3.4.3. Ensaio potenciodinâmico.....	54
3.4.4. Soluções eletrolíticas utilizadas	57
4. Experimentos.....	59
4.1. Nitrocarburização a Plasma da Liga Metálica AISI H13: Efeito da Adição de Carbono na Camada Nitretada. ...	59
4.1.1. Introdução.....	59
4.1.2. Detalhes experimentais	59
4.1.3. Resultados:	62
4.2. Nitrocarburização a Plasma da Liga Metálica AISI H13: Efeito da Temperatura	76
4.2.1. Introdução.....	76
4.2.2. Detalhes experimentais	76
4.2.3. Resultados:	77
4.3. Nitrocarburização a Plasma da Liga Metálica AISI H13: Efeito do Tempo de Tratamento.....	89
4.3.1. Introdução.....	89
4.3.2. Detalhes experimentais	89
4.3.3. Resultados	90
4.4. Nitrocarburização a Plasma da Liga Metálica AISI H13: Nitrocarburização com posterior oxidação a plasma. ...	99
4.4.1. Introdução.....	99
4.4.2. Detalhes experimentais	100
4.4.3. Resultados	101
5. Conclusões	106
6. Apêndice.....	110
6.1. O que é Aço.....	110
6.1.1. Estrutura atômica do ferro puro	110
6.1.2. Transformações de fase no ferro puro	111
6.1.3. Estrutura de uma amostra de ferro.....	112
6.1.4. Estrutura de um aço.....	113
6.2. Aspectos metalúrgicos do aço H13.....	116
6.3. Tratamentos Termoquímicos	118
6.4. Cálculo da Concentração Relativa de Elementos por XPS	119
6.5. Corrosão	120
6.5.1. Potencial de Eletrodo	120
6.5.2. Reações de Oxi-Redução	121
6.5.3. Polarização	122
6.5.4. Passividade	123
6.5.5. Potencial de corrosão.....	125
7. Sugestões para Trabalhos Futuros	126

8. Referências	127
----------------------	-----

Índice de Figuras

Figura 1: Esquema das interações que ocorrem na superfície do sólido exposto ao plasma.	7
Figura 2: Esquema das reações na superfície segundo o modelo de K��lbe.	10
Figura 3: Esquema da estrutura das camadas nitretadas de acordo com a composi��o do gás.	21
Figura 4: Diagrama de fase do sistema Fe-N.	22
Figura 5: Diagrama de fase do sistema Fe-C-N.	23
Figura 6: Estrutura da fase austenita de nitrogênio.	25
Figura 7: Arranjo estrutural da fase γ' -Fe ₄ N.	26
Figura 8: (A) Arranjo estrutural da fase ϵ -Fe ₃ N; (B) Camadas de planos de interstícios octaédricos para os nitretos ϵ -Fe ₃ N e ϵ -Fe ₂ N. ...	27
Figura 9: Arranjo estrutural da fase ζ -Fe ₂ N.	28
Figura 10: (a) Estrutura cristalina da fase α'' -Fe ₁₆ N ₂ ; (b) Fase α'' considerada como uma estrutura c��c distorcida.	29
Figura 11: Estrutura cristalina fase θ -Fe ₃ C.	29
Figura 12: Esquema geral de um equipamento de nitreta��o por plasma.	32
Figura 13: Voltagem e corrente vs. tempo: a) 50% de ciclo de trabalho; b) 5% de ciclo de trabalho.	34
Figura 14: Níveis de energia de um metal irradiado com fóton de energia $h\nu$. Ilustra��o de um processo de emissão de fotoelétron.	37
Figura 15: Esquema de um sistema de medidas de espectrosc��pia de fotoel��tr��s por Raios-X (XPS).	38
Figura 16: Esquematziza��o geométrica da lei de Bragg.	41
Figura 17: Esquema de um difratômetro.	42
Figura 18: Geometria rasante num experimento de difra��o de raios X. A intensidade I_0 dos raios X incidentes �� reduzida para $I(z)$ após atravessar uma distância z dentro do material.....	43
Figura 19: (a) Disposi��o das indenta��es, para obten��o do perfil de microdureza, nas amostras nitretadas; (b) curva de microdureza (HV) em fun��o da profundidade da camada.	47
Figura 20: Esquema do perfil da indenta��o feita pela ponta quando aplicada e depois retirada �� força (carga). O esquema mostra os parâmetros geométricos utilizados nos cálculos.	48
Figura 21: Curva de carga e descarga de uma amostra do aço AISI-H13 como recebido.	49
Figura 22: Ilustra��o de dois metais A e B imersos em uma soluço eletrolítica, constituindo uma pilha eletroquímica.	51
Figura 23: Esquema do aparato usado para determinar curvas de polariza��o para metais em soluço eletrolítica.	53
Figura 24: Esquema da célula de corrosão utilizada nos ensaios.	54
Figura 25: Esquema do aparato usado nos ensaios de corrosão.	55
Figura 26: Esquema dos componentes do eletrodo de trabalho.	56
Figura 27: Diagrama esquemático de uma curva potenciodinâmica reversa.	57
Figura 28: Imagens do perfil da camada nitrocarburizada no aço H13, com diferentes quantidades de CH ₄ no plasma. ($0\% \leq \phi \leq 4\%$, $[CH_4]/[N_2+CH_4+H_2]$).	63
Figura 29: Microsc��pia eletrônica do aço nitrocarburizado com 3% de CH ₄ (A e B) e com 4% de CH ₄ (C e D).	64
Figura 30: Perfil de dureza da superfície das amostras.	65

Figura 31: Difrátogramas das amostras do aço H13 nitrocarburetizado a plasma com diferentes quantidades de CH ₄ na atmosfera de tratamento.	66
Figura 32: Dureza em função da concentração de nitrogênio (eixo esquerdo) e de carbono (eixo direito) na superfície do aço H13 tratado com diferentes quantidades de CH ₄ (ϕ) na atmosfera de tratamento.	67
Figura 33: Dureza em função da concentração de carbono e nitrogênio na superfície do aço H13 após a nitrocarburetização a plasma.	68
Figura 34: Diagrama de fases Fe-C-N a 570°C.[7] Os círculos representam as amostras de acordo com a concentração de C e N medidas na superfície.	69
Figura 35: Curvas de polarização potenciodinâmica com concentração de CH ₄ na superfície do aço H13 após nitrocarburetização a plasma.	70
Figura 36: Micrografia da superfície do aço H13 após os testes de corrosão: Aço sem tratamento (A); aço tratado com plasma sem adição de CH ₄ (B); aço tratado com plasma com adição de 3% de CH ₄ (C).	71
Figura 37: Espectros de caroço (N1s e C1s) obtidos por XPS do aço H13 preparados com diferentes proporções de N ₂ +H ₂ +CH ₄	73
Figura 38: Espectros de caroço (Cr2p e Mo3d) obtidos por XPS do aço H13 preparados com diferentes proporções de N ₂ +H ₂ +CH ₄	74
Figura 39: Espectros de caroço (Fe2p e V2p) obtidos por XPS do aço H13 preparados com diferentes proporções de N ₂ +H ₂ +CH ₄	75
Figura 40: Imagens do perfil da camada superficial das amostras, após a nitrocarburetização em diferentes temperaturas (500°C ≤ T ≤ 590°C).	78
Figura 41: Padrão de difração de uma amostra da liga metálica AISI H13, como recebida.	79
Figura 42: Difrátograma da liga metálica AISI H13, nitrocarburetizada a 500°C.	80
Figura 43: Difrátograma da liga metálica AISI H13, nitrocarburetizada a 525°C.	81
Figura 44: Difrátograma da liga metálica AISI H13, nitrocarburetizada a 550°C.	81
Figura 45: Difrátograma da liga metálica AISI H13, nitrocarburetizada a 575°C.	82
Figura 46: Difrátograma da liga metálica AISI H13, nitrocarburetizada a 590°C.	82
Figura 47: Variação da concentração das fases com a temperatura de tratamento.	84
Figura 48: Espectro XPS dos elementos C1s, N1s, Cr2p e Fe2p presentes na superfície das amostras do aço H13 antes e após a nitrocarburetização a plasma sob diferentes temperaturas (500°C ≤ T ≤ 590°C).	86
Figura 49: Concentração relativa dos elementos Fe, Cr, N e C. À direita: espectros XPS (não normalizados) dos elementos C1s, N1s, Cr2p e Fe2p presentes na superfície das amostras preparadas em diferentes temperaturas (500°C ≤ T ≤ 590°C).	87
Figura 50: Imagens do perfil da camada superficial das amostras, após a nitrocarburetização a plasma durante diferentes tempos: (A) 2hr, (B) 5hr, (C) 7hr, (D) 10hr, (E) 15hr e (F) 20hr.	91
Figura 51: Difrátogramas das amostras do aço H13 nitrocarburetizado a plasma com diferentes tempos de tratamento.	93
Figura 52: Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras do aço H13 após a nitrocarburetização a plasma sob diferentes tempos.	94
Figura 53: Tempo de nitrocarburetização a plasma em função da (A) densidade de corrente e (B) potencial de corrosão.	95
Figura 54: Microscopia eletrônica da superfície de uma amostra de aço H13 nitrocarburetizada a plasma por 2hr.	97
Figura 55: Porosidade das amostras em função do tempo de tratamento.	97
Figura 56: Difrátogramas das amostras do aço H13 nitrocarburetizado e oxidado a plasma.	101
Figura 57: Micrografia do perfil da superfície do aço H13 (A) Com camada de compostos, correspondendo as amostras 1, 2 e 3; (B) Sem camada de compostos, correspondendo as amostras 4 e 5.	102
Figura 58: Dureza Vickers em função da profundidade medida, para o aço H13 nitrocarburetizado e pós-oxidado a plasma sob diferentes condições.	103

Figura 59: (A) Curvas de polarização potenciodinâmica do aço H13 nitrocarburetizado e pós-oxidado em diferentes condições; (B) Corrente de corrosão medida para diferentes valores de potencial nas amostras tratadas; (C) Potencial de corrosão obtido para as diferentes amostras analisadas.	104
Figura 60: a) Esquema da disposição dos átomos no ferro γ ; b) Célula elementar do ferro γ	111
Figura 61: a) Disposição regular dos átomos no ferro α ; b) Célula elementar do ferro α	111
Figura 62: Transformação γ em α pelo deslocamento dos átomos de ferro; a) Duas células elementares sobrepostas do ferro γ (cfi); b) Célula elementar resultante do ferro α (ccc).	112
Figura 63: Contornos de grão formando a união entre grãos cristalinos com diferente orientação espacial de rede; outros defeitos de rede, como discordância e vacância.	113
Figura 64: Esquema de um cristal misto γ : aço com 0,1% de C, 18% de Cr e 8% de Ni.	114
Figura 65: Esquema de um carboneto de elemento de liga, precipitado fora da rede espacial do Fe.	115
Figura 66: Esquema das reações e do fluxo de elétrons numa célula de corrosão.	122
Figura 67: Esquema da mudança no valor do potencial devido a polarização.	123
Figura 68: Esquema de uma curva de polarização anódica para um metal exibindo passividade.	124
Figura 69: Intersecção de três possíveis curvas de polarização catódica com uma curva de polarização anódica para um sistema capaz de exibir passividade.	125

Índice de Tabelas

<i>Tabela 1: Concentração dos principais elementos da liga estudada (wt.%).</i>	60
<i>Tabela 2: Proporção de gases usados no plasma. Proporção referente ao fluxo total de 0,35 SLM “standard liters per minute”, mantido constante ao longo do experimento.</i>	60
<i>Tabela 3: Índices de qualidade do refinamento pelo Método de Rietveld.</i>	83
<i>Tabela 4: Parâmetro ajustados e seus respectivos valores.</i>	83
<i>Tabela 5: Quantificação das fases (peso %).</i>	84
<i>Tabela 6: Parâmetros obtidos dos testes de corrosão.</i>	96
<i>Tabela 7: Condições de preparação das amostras nitrocarburrizadas e pós-oxidadas a plasma.</i>	100

Índice de Símbolos

λ	Comprimento de onda	E_{pp}	Potencial de passivação
γ	Fase austenita	eV	Elétron-volt
ξ	Fase eta	G^+	Átomo do gás no estado ionizado
α	Fase alpha ou ferrita	G^0	Átomo do gás no estado fundamental
Γ	Largura de linha a meia altura	$h\nu$	Energia do fóton
$\alpha(Fe,Cr,Ni)$	Fase alpha de ferro, cromo e níquel	hcp	Hexagonal compacta
$\alpha(Fe,Ni)$	Fase alpha de ferro e níquel	I_{pp}	Corrente de passivação
α'	Fase martensita	j	Densidade de corrente
$\alpha-Fe$	Ferro alpha	keV	Quilo elétron-volt
$\alpha''-Fe_{16}N_2$	Nitreto alpha duas linhas	$kH\tilde{z}$	Quilo hertz
$\varepsilon-Fe_3N$	Nitreto épsilon	kV	Quilo volt
$\gamma'-Fe_4N$	Nitreto gamma linha	$mA.s^{-2}$	mili-Ampére por centímetro quadrado
μm	Micrometro	$mbar$	Unidade de pressão (milibar)
γ_N	Fase austenita de nitrogênio	MEV	Microscopia eletrônica de varredura
μs	Micro-segundo	mV	Mili-volt
\AA	Angstrom	$mV.s^{-1}$	Mili-volt por segundo
AC	Corrente alternada	$NaCl$	Cloreto de Sódio
AISI	American Iron and Steel Institute	t_{off}	Tempo de plasma desligado
at. %	Porcentagem atômica	t_{on}	Tempo de plasma ligado
atm	Unidade de pressão (atmosfera)	$u.a.$	Unidade arbitrária
c	Velocidade da luz	W	Ciclo de trabalho
ccv	Cúbica de corpo centrado	wt. %	Porcentagem em massa
cfv	Cúbica de face centrado		
Cr_2N	Nitreto de cromo dois		
CrN	Nitreto de cromo		
CrO	Óxido de cromo		
DC	Corrente direta		
E	Potencial elétrico		
E_{cor}	Potencial de corrosão		

1. INTRODUÇÃO

1.1. Motivações e Objetivos

Nitrocarburização é o nome genérico dado às técnicas nas quais se introduz carbono e nitrogênio na superfície de um material com o objetivo de lhes conferir propriedades específicas[1], dentre as quais se destacam: dureza superficial elevada, maior resistência à fadiga, maior resistência ao desgaste e maior resistência à corrosão. Estas propriedades devem-se à formação de fases cristalinas na superfície, compostas por átomos de ferro, nitrogênio e carbono e à difusão desses elementos na forma atômica ou combinada para o interior do material. Essas fases são chamadas nitretos e/ou carbonitretos de ferro.[2] Essas estruturas têm mostrado propriedades bastante atraentes tanto do ponto de vista científico como tecnológico. Propriedades tais como extrema resistência mecânica, grande estabilidade química, boas propriedades magnéticas, entre outras, motivaram, nos últimos anos, intensos estudos, tanto na área de pesquisa fundamental, quanto na área tecnológica.[3] A observação experimental de fenômenos de difusão, transição de fases cristalográficas e magnéticas, bem com a alteração da estrutura eletrônica dos átomos estão entre os destaques daquilo que se pode fazer na área de pesquisa fundamental com os nitretos e carbonitretos de ferro. Quanto a sua aplicação tecnológica, já existe atualmente varias opções de emprego para esses materiais, opções estas ligadas as indústrias do setor metal-mecânico.[4] As aplicações também compreendem a construção de vidros, plásticos e tecidos mais resistentes, assim como a fabricação de motores de automóveis mais leves e duráveis.[5,6] Sendo assim, a utilização em larga escala e o controle das propriedades micro-estruturais dos nitretos e dos carbonitretos constituem atualmente grandes desafios para se tornar viável a fabricação de ferramentas mecânicas com maior resistência e maior durabilidade, possuindo, portanto, um grande valor estratégico do ponto de vista econômico e científico.

Os primeiros métodos de nitretação fazem uso de banho de sais fundidos ou o gás de amônia como fontes de nitrogênio. Apesar de serem usados até hoje, esses métodos possuem limitações quanto à faixa de temperatura de trabalho (acima de 500°C) que os tornam menos eficazes do que o tratamento com plasma. Além disso, em termos ambientais e de segurança, esses métodos não são

aconselhados. A nitretação com banho de sais, por exemplo, utiliza sais de cianetos que são altamente tóxicos. A nitretação a gás, por sua vez, apesar de ser menos agressiva ao meio ambiente, libera gases explosivos que podem causar acidentes. A nitrocarburização a plasma não polui o meio ambiente, não traz riscos de explosão e consome menos energia do que os processos convencionais. Contudo, a aplicação da nitrocarburização a plasma, como método ambientalmente limpo, nos processos industriais tem sido freado pelas dificuldades envolvidas na produção de uma camada superficial monofásica composta apenas por carbonitreto do tipo $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}(\text{C},\text{N})$. Na última década a literatura tem mostrado a possibilidade de se obter esse tipo de estrutura, que possui melhores propriedades mecânicas e químicas, através do controle apurado de alguns parâmetros do processo a plasma.[7] Esse tipo de camada tem sido produzida com facilidade através dos métodos de nitretação a gás e com banho de sais.[8,9] Porém, essas técnicas são conhecidas por produzir sérios problemas ambientais pelo uso de sais tóxicos e pelo risco de explosões.[10,11]

Dentro desse contexto, surgiu a motivação para a realização do presente trabalho, que tem por objetivo, formar uma camada homogênea de carbonitreto $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}(\text{C},\text{N})$, na superfície da liga metálica AISI H13, fazendo uso da nitrocarburização com plasma pulsado e temperaturas relativamente baixas ($\sim 500^\circ\text{C}$). Para tanto, será realizado um estudo das fases cristalográficas formadas na superfície da liga metálica quando incorporado nitrogênio e carbono às suas estruturas através do tratamento a plasma em diferentes condições. Procura-se entender a relação entre alguns parâmetros do processo, como a atmosfera de tratamento e a temperatura, na formação dessas fases na superfície e comparar com o diagrama de fases ternário do sistema Fe-C-N. Também se procura relacionar a microestrutura e a composição química da superfície, com sua dureza e resistência à corrosão. Ao final pretende-se verificar as vantagens do uso da técnica de nitrocarburização a plasma como técnica viável na substituição de processos industriais usados atualmente e que são nocivos ao meio ambiente.

1.2. Principais Contribuições

Tomando-se como base os resultados obtidos nesse trabalho, as principais contribuições desta tese foram:

i) A obtenção de uma camada homogênea e compacta, composta por carbonitreto do tipo ϵ -Fe₂₋₃(C,N), na superfície da liga metálica AISI H13. Nesse contexto, contribuiu-se para o entendimento da influência da adição de CH₄ no processo de nitrocarburização a plasma da liga metálica AISI H13, que permitiu encontrar uma condição favorável e específica para obter uma camada homogênea ϵ na superfície desse material. Essa condição é possível através do controle da temperatura e das espécies gasosas que compõem o plasma, especificamente o CH₄, usado como fonte de carbono no plasma. Verificamos que o carbono é essencial para a formação da fase ϵ em temperaturas relativamente baixas, da ordem de 500°C e concentração de nitrogênio em torno de 5,5 wt.%, de acordo com o diagrama de fases ternário Fe-C-N. Sem esse elemento, temos o sistema Fe-N como base e este não prevê a formação da fase ϵ nessa faixa de temperatura com menos de ~7,5 wt.% de nitrogênio. Resumindo, o carbono contribui para a formação da fase ϵ , diminuindo a temperatura e a concentração de nitrogênio, necessários para sua formação.

ii) A verificação de que a incorporação de carbono e nitrogênio pela superfície do material, não é linearmente proporcional a adição de CH₄ no plasma.

iii) A verificação da relação entre a composição química da superfície e seu comportamento frente a processos de corrosão em soluções contendo íons cloreto.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Nitretação a Plasma

A nitretação a plasma ou nitretação iônica, é um método de modificação de superfícies que se utiliza de um plasma para introduzir nitrogênio na superfície de um metal que posteriormente difunde para o interior do mesmo.[12,13]

A **nitretação a plasma** é um processos termoquímicos que alcançou um alto nível de aceitação industrial nos últimos anos, em detrimento da nitretação líquida ou gasosa, devido às suas grandes vantagens sobre seus concorrentes.[14] Uma delas consiste no apurado controle dos parâmetros do processo, tais como: tempo, temperatura, mistura e pressão do gás, permitindo pesquisar a influência de cada um desses fatores na formação da camada nitretada.

A bibliografia existente não provê ainda um modelo único e completo do processo de nitretação por plasma. Sob o ponto de vista teórico, o sistema é complexo devido à interação entre espécies carregadas e neutras, em estados excitados, além do envolvimento dos átomos metálicos de transição que formam parte da rede cristalina e os compostos intersticiais que se formam após a nitretação. Sob o ponto de vista experimental, as pesquisas desenvolvidas na área enfocam principalmente aspectos qualitativos ao invés de desenvolver modelos quantitativos dos fatos experimentais.[15]

O estudo da nitretação a plasma pode ser dividido em três áreas distintas: física de plasmas, interação do plasma com a superfície e difusão em sólidos. As mais estudadas e modeladas são a primeira e a terceira. A primeira, pelas leis da eletrodinâmica e as análises *in-situ* do plasma, e a terceira, pela relativa facilidade na análise *ex-situ* do material nitretado. Já o estudo das interações do plasma com a superfície, apresenta maiores complicações experimentais, pois as análises devem ser estritamente *in-situ* e a complexidade de um sistema estacionário fora do equilíbrio termodinâmico em que três estados da matéria interagem (plasma-gás-sólido), tornam o estudo mais complexo.

Na nitretação a plasma, a primeira etapa do processo é a geração do plasma (física de plasmas) e a chegada de íons nele gerados, até o sólido a ser implantado. Nessa etapa, o nitrogênio gasoso é

parcialmente ionizado. Na segunda etapa, essas espécies interagem com a superfície metálica e com os gases presentes na câmara de tratamento, os quais se adsorvem e são absorvidos por diversos mecanismos. Ainda nesta etapa, as espécies que penetram no material vão perdendo energia cinética até ficarem em repouso, formando assim a “zona de implantação” e criando um máximo de concentração da espécie implantada. Por último, a espécie implantada difunde termicamente, formando a “zona de difusão”. [15]

2.1.1. O Plasma

O plasma é geralmente definido como o quarto estado da matéria. O termo “plasma”, também referido neste trabalho como “descarga elétrica” ou “descarga luminescente”, se aplica a um gás parcialmente ionizado, constituído por espécies neutras e eletricamente carregadas (0,1 a 1% do total), como elétrons, íons, átomos e moléculas em tal proporção que este permaneça eletricamente neutro. [16,17] Como exemplos de plasma, podemos citar: as estrelas e o Sol; as auroras Austral e Boreal, as lâmpadas fluorescentes; e descargas atmosféricas (raios).

Os plasmas diferem em muitos aspectos, dependendo da pressão, densidade de partículas carregadas e da temperatura, de acordo com os quais são classificados. [17] Para plasmas densos (10^{12} a 10^{25} elétrons/cm³), quentes (10^7 a 10^8 K e 10^4 a 10^5 eV), de íons leves, temos o núcleo das estrelas e a fusão termonuclear controlada dos isótopos leves do hidrogênio e hélio. Para plasmas densos (10^{10} elétrons/cm³), mornos (10^6 K e 10^3 eV) e de íons pesados, temos as tochas e a propulsão a plasma. Para plasmas pouco densos (10^7 elétrons/cm³), frios (10^3 a 10^4 K e 10^0 a 10^{-1} eV) e de íons pesados, temos a implantação iônica, processos de esterilização e lâmpadas fluorescentes. [18] No caso de implantação por plasma pulsado, os íons sofrem espalhamento inelástico devido à relativa alta pressão de trabalho, chegando ao material com energia da ordem de 50 - 100 eV. [19,20]

Atualmente existem inúmeras tecnologias para a geração de plasmas em laboratório. Podemos dividi-las em dois grupos: aquelas que só geram o plasma e as que, além de gerá-lo, aceleram os íons até a superfície do material. No primeiro grupo, podemos citar os equipamentos de RF (radiofrequência), de descarga luminescente, de microondas, etc. No segundo grupo, classificamos os equipamentos de plasma pulsado, plasma contínuo, PI³ (*plasma immersion ion implantation*), canhões de íons, etc.

O plasma utilizado no processo de nitretação é gerado, quando uma diferença de potencial é aplicada entre dois eletrodos contidos num sistema fechado na presença de um gás a uma determinada pressão. As moléculas desse gás serão ionizadas pelas colisões com os elétrons viajando do catodo até o anodo e os íons e elétrons resultantes também serão acelerados pelo campo elétrico, colidindo com outras partículas produzindo assim mais íons e elétrons. Devido a essa produção de cargas, uma corrente elétrica é gerada e sustentada de acordo com a variação da diferença de potencial aplicada entre os eletrodos.[21] Neste sistema, o catodo e o material a ser tratado, são recobertos completa e uniformemente por uma camada luminescente visível. O equipamento utilizado para a geração do plasma usado neste trabalho é descrito mais adiante, na seção 3.2.

Num plasma formado pela ionização de uma mistura gasosa de N_2-H_2 , as reações mais frequentes são aquelas determinadas pelas partículas individuais que interagem através de colisões entre si e entre as outras ou ainda entre a superfície de um sólido (catodo), seja de forma elástica ou inelástica, ou pela emissão e absorção de radiação e são descritas a seguir.[22,23]

Ionização: Neste processo, as colisões entre elétrons e as moléculas do gás, causam a remoção de um elétron do átomo, produzindo um íon positivo e dois elétrons. Os dois elétrons produzidos pela colisão ionizante podem então ser acelerados pelo campo elétrico, adquirindo energia suficiente para provocar novas ionizações. A energia mínima necessária para que ocorra o processo de ionização é igual à energia para remover um elétron fracamente ligado ao átomo e é conhecida como potencial de ionização. Para estas espécies, tem-se que o potencial de ionização é pouco superior a 10 eV.

Excitação: Quando a energia de colisão do elétron com o átomo ou molécula for menor do que aquela necessária para ocorrer ionização, um elétron do átomo é transferido para um nível de energia elevado, tornando-o excitado.

Relaxação ou Emissão: Como os estados excitados destas espécies são instáveis, as moléculas tendem a retornar ao seu estado fundamental, através da transição dos elétrons para estados menos energéticos. Cada transição é acompanhada pela emissão de fótons de energia específica, com a mesma diferença de energia entre os níveis, produzindo uma luminescência característica. Através da análise espectroscópica desta luminescência é possível identificar e determinar a concentração de várias espécies no plasma.

Recombinação: Da mesma maneira que a relaxação é o processo inverso da excitação, a recombinação é o processo inverso da ionização e ocorre quando as espécies ionizadas colidem com uma superfície, liberando elétrons e neutralizando as espécies.

Dissociação: Neste processo, ocorre a ruptura de uma molécula, pela colisão com os elétrons no plasma. Dependendo da energia do elétron, poderá haver a formação de espécies neutras, excitadas ou ionizadas.

2.1.2. Interações do Plasma com a Superfície

A região catódica é onde se desenvolve a maioria dos eventos responsáveis pelos fenômenos que ocorrem na superfície de um sólido durante a nitretação. Dentre esses eventos, destacam-se a emissão de elétrons secundários, o “sputtering” de átomos da superfície, a dissipação de calor pelo bombardeamento das partículas, a criação de defeitos na rede cristalina do catodo, a deposição de nitretos e a adsorção e difusão de nitrogênio. A seguir, são descritos alguns desses eventos e um esquema dos mesmos pode ser visto na Figura 1:. [24,25].

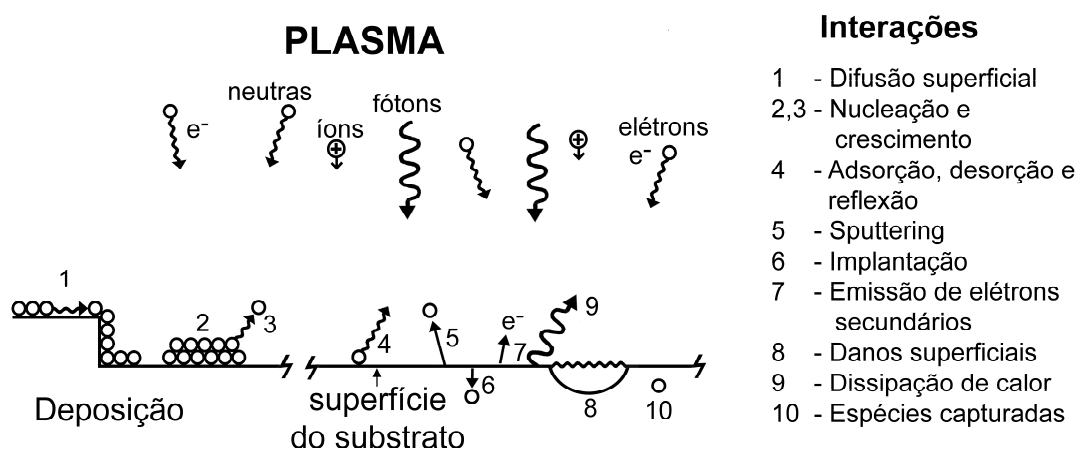


Figura 1: Esquema das interações que ocorrem na superfície do sólido exposto ao plasma. [24]

Difusão superficial – o momento transferido pelo bombardeamento de partículas na superfície do sólido pode resultar no aquecimento e na geração de defeitos. Com o aquecimento e o cons-

tante bombardeamento da superfície, a difusão superficial é melhorada, até mesmo com partículas de baixa energia ($< 10 \text{ eV}$).[19]

Implantação – as partículas energéticas (50-5000 eV) podem penetrar na superfície onde permanecem implantadas. Este fenômeno está relacionando com a criação de locais de adsorção e um aumento na probabilidade de incorporação é resultado da energia cinética associada com a reatividade química das espécies energéticas.

Emissão de elétrons secundários – a colisão de uma partícula energética sobre a superfície pode produzir a ejeção de um elétron originalmente ligado a um átomo da superfície. Esses elétrons ejetados são denominados elétrons secundários e sua emissão é consequência do bombardeamento por íons, elétrons, fótons e espécies neutras contidas no plasma. Além de causar a emissão de elétrons secundários, os elétrons primários também podem ser espalhados elasticamente.[25] Em metais puros, a taxa de emissão de elétrons secundários depende da função trabalho do metal, isto é, da energia de ligação dos elétrons livres com o metal.

Sputtering – é um processo de desarranjo e ejeção de átomos da superfície de um sólido devido à transferência de momento e colisões em cascata associadas com o bombardeamento da superfície por partículas energéticas.[12] Para haver “sputtering” na superfície de um material, é necessário que a partícula incidente tenha energia maior ou igual à energia de ligação do átomo na superfície.

Dissipação de calor – durante o bombardeamento da superfície por íons ou partículas neutras, uma grande porcentagem da energia dessas partículas é transferida para o catodo na forma de calor, não sendo necessário o aquecimento externo. Esta energia é usada em parte para aquecer e manter a temperatura de tratamento enquanto que a outra parte é dissipada por condução, convecção e principalmente por radiação para as paredes da câmara.[26]

Nos processos de interação com a superfície, as espécies que compõem o plasma perdem energia cinética devido ao espalhamento inelástico com os átomos da rede cristalina.[15,27] Estes tipos de interações do plasma com a superfície permitem a formação de uma camada superficial totalmente diferente do substrato, que no caso da nitrocarburização dos aços consiste de carbonitretos e nitretos, $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$, $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}(\text{C},\text{N})$, CrN e Cr_2N que são componentes decisivos na modificação das propriedades superficiais. Portanto, torna-se conveniente uma revisão do sistema de equilíbrio Fe-N e Fe-C-N , o que será feito nas seções 2.4 e 2.5 respectivamente.

2.1.3. Mecanismos de Formação dos Nitretos

Vários modelos foram propostos para explicar os mecanismos de formação dos nitretos no processo de nitretação a plasma. Contudo, ainda persistem muitas controvérsias sobre quais os mecanismos e quais espécies são realmente responsáveis pelo processo de nitretação e nitrocarburização a plasma.[19,28,29,30]

As pesquisas neste sentido convergem para duas hipóteses. Na primeira, o mecanismo de nitretação a plasma é baseado na quimissorção (adsorção, absorção e reações químicas) das espécies reativas do plasma com a superfície da amostra. Segundo esta hipótese, o nitrogênio (atômico ou molecular) é adsorvido pela superfície catódica (amostra) onde reage com os átomos de ferro para formar os nitretos.[1] A segunda hipótese, proposta por Kölbel, considera como fator preponderante o bombardeamento da superfície da amostra por íons do plasma. [13,31,32] De acordo com esse modelo, a formação das camadas nitretadas deve-se aos átomos de Fe arrancados da superfície por “sputtering”, que se combinam quimicamente com as espécies do plasma, formando nitretos de ferro (FeN) altamente reativos. Estes nitretos depositam-se sobre a superfície da amostra evoluindo termicamente para outras fases conhecidamente mais estáveis, ζ -Fe₂N, ϵ -Fe_{2,3}(C,N) e γ' -Fe₄N. A Figura 2: mostra um esquema desse modelo apresentando quatro processos importantes: (1).A tensão é aplicada entre o catodo e o anodo, com a mistura gasosa sob baixa pressão, produzindo nitrogênio neutro e ionizado por colisão com elétrons acelerados pelo campo elétrico; (2) Átomos de ferro são arrancados da superfície por “sputtering” através do choque de íons positivos de nitrogênio que adquiriram energia cinética proporcionada pelo campo elétrico, essa também é uma etapa de “limpeza”, removendo impurezas para uma eficiente difusão de nitrogênio; (3) Os átomos de Fe gerados pelo “sputtering” misturam-se com os átomos de nitrogênio altamente reativos do plasma próximo à superfície da peça, sendo depositados por adsorção como nitretos de ferro (FeN) na superfície; (4) O nitreto de ferro (FeN) que é condensado na superfície da peça é instável, e sofre constante bombardeamento de íons provenientes do plasma, decompondo-se progressivamente nas fases ζ -Fe₂N e ϵ -Fe₃N, e γ' -Fe₄N, formando uma camada de compostos e uma camada de difusão.

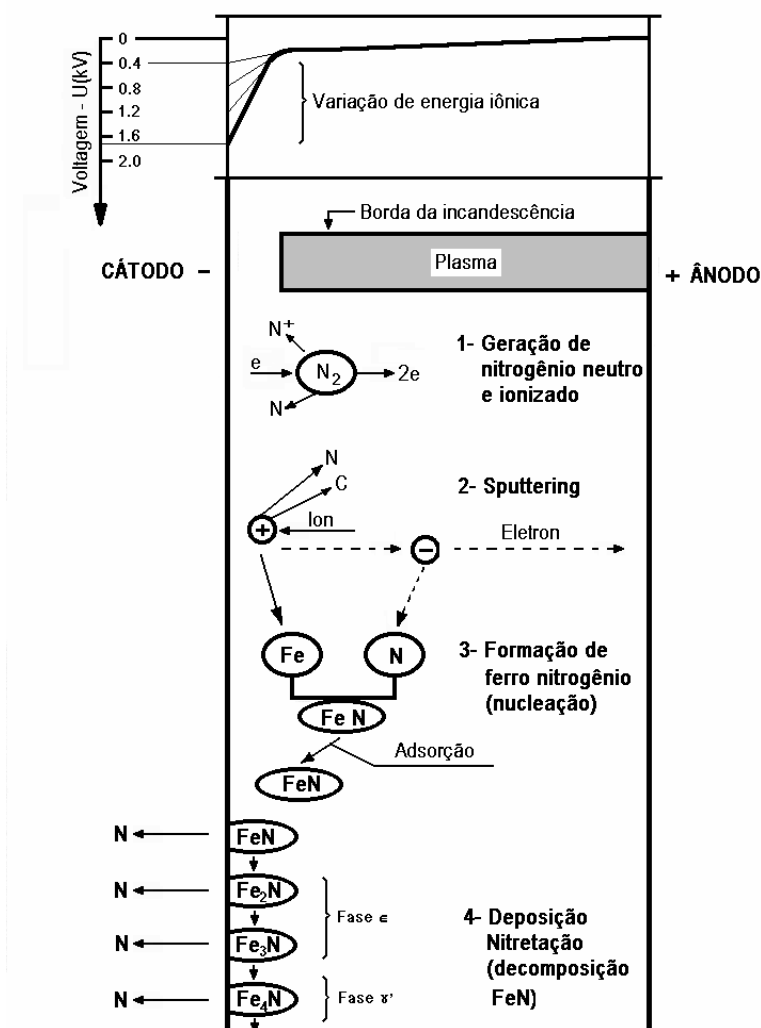


Figura 2: Esquema das reações na superfície segundo o modelo de Kölbel[33].

Estudos vêm sendo realizados para esclarecer as questões relacionadas à formação dos nitretos. Uma comparação entre trabalhos de vários pesquisadores que estudaram e comprovaram ambos os mecanismos de forma independente, e conclui que a nitretação a plasma é uma mistura de bombardeio do cátodo por espécies iônicas e neutras, pulverização do cátodo, reações químicas no plasma com formação de nitretos, adsorção e difusão de nitrogênio. Processos que ocorrem de maneira intermitente, simultânea e fora do equilíbrio termodinâmico, dificultando o isolamento de fatores para análise. Além disso, a variação dos parâmetros de controle do plasma dificulta a comparação dos

resultados e o esclarecimento das contradições observadas entre diferentes trabalhos encontrados na literatura.[1,12,34,35]

2.1.4. Difusão do Nitrogênio no Sólido

Uma vez que os íons de nitrogênio chegam à superfície do material, são neutralizados e dissociados.[36] A energia cinética é utilizada para penetrar no material formando assim parte da fase sólida. O gradiente de concentração gerado determina que essas espécies atômicas comecem a difundir para o interior do material na direção de maior concentração para a região de menor concentração. Três mecanismos de difusão diferentes governam esta etapa.[37]

- a) Difusão intersticial. Esse mecanismo está presente dentro do grão, onde as espécies vão passando de interstício em interstício dentro da rede cristalina.[38]
- b) Difusão por borda de grão. Esse mecanismo se dá pelos contornos de grão, onde os espaços interatômicos são maiores, porém não são ocupados por átomos. A ocorrência desses espaços é devido à cristalização do material (passagem do estado líquido para o gasoso), durante a fabricação. As espécies atômicas podem difundir através desses espaços em direção ao interior do material.[37]
- c) Difusão por defeitos. As ligas metálicas poli cristalinas possuem grande quantidade de defeitos na estrutura. Ausência de átomos, parâmetros de rede diferentes e a não homogeneidade de elementos de liga são fatores que determinam caminhos preferenciais para a difusão das espécies.[37]

Alem desses mecanismos, tem-se um ingrediente importante: os elementos de liga. Esses elementos causam mudanças no coeficiente de difusão, dependendo da afinidade química entre as espécies. Um exemplo típico é o do elemento Cromo que possui alta afinidade com o nitrogênio, transformando-se numa espécie de armadilha na difusão desse elemento. A regra geral é que quanto maior a energia liberada na formação do nitreto metálico (composto mais estável), maior será a diminuição do coeficiente de difusão do nitrogênio.[39]

A difusão do nitrogênio é regida pela termodinâmica de não equilíbrio e depende principalmente das propriedades do material e da temperatura a que este é submetido. Nos processos de nitretação, a difusão também depende da oferta de nitrogênio durante o processo [40].

Com relação ao material, a difusão depende da microestrutura da liga sendo tratada e, em especial, do ambiente químico dos elementos de liga. Existem modelos que descrevem a difusão analogamente a descrição do movimento de um soluto dentro de um solvente.[41] A difusão nos processos de nitretação em ligas metálicas, sofre influência dos processos de precipitação e de heterogeneidades da microestrutura que geram diferentes rotas para a difusão. Esses mecanismos não são considerados na maioria dos modelos. Esses efeitos, se considerados pequenos podem apenas alterar o valor do coeficiente de difusão, tal que este seja substituído por um coeficiente efetivo de difusão.

A afinidade química do nitrogênio com alguns elementos de liga é maior que sua afinidade com o próprio ferro. Com isso, esses elementos de liga, que incluem o Cromo, o Vanádio e o Molibdênio, formam precipitados antes da formação de nitretos de ferro. A formação desses precipitados depende essencialmente da temperatura, pois o coeficiente de difusão dos elementos de liga, que precisam se deslocar para formar precipitados microscópicos, obedece a uma lei de ativação pela temperatura.[41] A temperatura também tem um importante papel na dissolução de carbeto precipitados já existentes, cuja dissociação aumenta a quantidade de elementos de liga disponível para formação de nitretos. A precipitação de nitretos microscópicos, com tamanhos da ordem de micrometros, representa um desvio para os modelos de difusão e o uso de baixa temperatura no processo de nitretação reduz os efeitos destes desvios do comportamento previsto para a difusão.[42]

Para o sistema Fe-N, o limite de solubilidade do nitrogênio na fase α -Fe é baixo (0,1 wt.% a 590°C), mas maior do que o limite de solubilidades do carbono (0,02 wt.% a 723°C) e a presença de nitrogênio em excesso leva a formação de nitretos de ferro.[43] No caso da nitretação de uma liga de ferro a situação muda. A presença dos elementos de liga é capaz de aumentar a concentração de nitrogênio dentro do limite de solubilidade da fase α -Fe. Isso ocorre por que o nitrogênio reage e precipita com esses elementos de liga e não fica na matriz do ferro. Com elementos de liga, a concentração, em uma amostra com 10 at.% de Cromo, por exemplo, até 10 at.% de Nitrogênio podem ser observados numa zona de fase α -Fe. Acima dessa concentração, novamente, ocorre formação de fases de nitretos de ferro.[44]

2.1.5. Zona de Implantação e Zona de Difusão

Nos processos a plasma o transporte de espécies do plasma para a superfície é realizado de modo fora do equilíbrio pela colisão dos íons com a superfície. Dependendo principalmente da energia, essas colisões podem causar efeitos como desbaste iônico e implantação superficial.[15,45]

Zona de implantação é nome dado a região da superfície do material onde as espécies implantadas perdem a energia cinética que traziam ao serem projetadas contra a superfície do material. A perda de energia cinética se deve ao espalhamento inelástico das espécies do plasma com os átomos que constituem a rede cristalina do sólido. A espessura da zona de implantação depende diretamente da energia dos íons incidentes.

A zona de difusão é a região onde as espécies que perderam energia cinética começam a difundir termicamente. Nesta zona é onde são aplicados os modelos de difusão em sólidos. A espessura pode ser estimada aplicando-se modelos clássicos. Apesar das leis da difusão serem muito bem conhecidas, a maioria dos sistemas analisados leva a coeficientes de difusão efetivos, que consideram todos os mecanismos de difusão no sólido como uma média ponderada. Esses estudos são aproximações muito gerais e para avançar no entendimento dos fenômenos decorrentes da difusão, seria necessário desatrelar os diferentes mecanismos de difusão e obter coeficientes de difusão discriminados.

2.1.6. Comparação entre Nitretação a Gás e Nitretação a Plasma.

A nitretação a plasma permite a geração de íons com maior energia e reatividade, com relação ao processo de nitretação a gás. Sem a presença de um plasma a pressão de 1 atm de nitrogênio gera, numa superfície, muitas colisões de moléculas desse gás. Entretanto, essas moléculas são praticamente inertes e as colisões não possuem energia para dissociar as moléculas e causar as reações químicas com a superfície. A incorporação de nitrogênio nesse processo é então acelerada pelo aumento da temperatura do gás. A diferença básica entre as duas tecnologias está na energia envolvida. Enquanto a energia das espécies na nitretação a gás é dada pela temperatura da câmara (agitação térmica, na

faixa de meV), na nitretação iônica, a energia média dos íons vai de 50eV (plasma pulsado) até 50keV (PI^3 , *plasma immersion implantation*). Não existe uma penetração eficiente na superfície na faixa dos meV e devido a pouca retenção das espécies do plasma na superfície, não se pode estabelecer uma concentração relativamente alta para promover uma boa difusão para o interior do material. Por isso, a nitretação a gás somente é eficiente a altas temperaturas e longos tempos de processo quando comparada a nitretação a plasma. Assim, dos três principais fatores que influenciam a difusão das espécies para o interior do material (temperatura, tempo e gradiente de concentração), a nitretação a gás possui a temperatura e o tempo como fatores mais importantes.

Na nitretação por plasma, as espécies são dotadas de uma energia maior que a energia de ligação entre seus átomos (50 a 500 eV), além de estarem em estados excitados. Estas moléculas atingem a superfície, dissociando-se, causando a implantação a uma determinada profundidade que depende de sua energia, formando a zona de implantação, rica em espécies nitrogenadas. A retenção de nitrogênio e a diferença de concentrações são altas. Isso faz com que sejam utilizadas temperaturas moderadas para atingir alto conteúdo de nitrogênio no volume do material. Esse fato representa uma vantagem tecnológica, pois o uso de temperaturas menores evita deformações no volume do material, modificando somente sua superfície.

A dissociação e a implantação, ainda que muito superficial, podem causar a reação química dos átomos de carbono e nitrogênio com o sólido e assim fixá-los. O processo de interação do íon com a superfície é altamente dependente da energia do íon e, além de dissociação e implantação, pode incluir outros efeitos.[15,44] De fato, quando um íon atinge uma superfície podem ocorrer o retro espalhamento do íon incidente, a implantação, a geração de defeitos na rede e o desbaste de átomos presentes na superfície. A probabilidade de cada um destes fenômenos ocorrer depende dos átomos envolvidos e fundamentalmente da energia do íon incidente. Por exemplo, a probabilidade de transferência de momento é maior se a massa dos átomos envolvidos for semelhante. Assim, se o íon incidente for de nitrogênio, o desbaste iônico de nitrogênio é comparativamente mais eficiente que o desbaste de ferro. Portanto, além da dissociação da molécula de nitrogênio, ocorrem diversos processos, cujo resultado final pode resultar no acréscimo ou decréscimo da quantidade de átomos de nitrogênio ou carbono presentes no material base.[44]

2.1.7. Composição da camada nitretada em função dos parâmetros de processos

Segundo a hipótese de Kölbel[33], os nitretos FeN formados pela combinação de átomos de ferro pulverizados com nitrogênio ativo no plasma, se condensam na superfície catódica. Os nitretos FeN são metaestáveis em temperaturas de 350 a 600°C e dissociam-se formando fases mais estáveis (Fe_2N , Fe_3N , Fe_4N) liberando nitrogênio. Parte deste nitrogênio liberado retorna para o plasma e parte se difunde para a estrutura cristalina do substrato formando a zona de difusão.[46] Este processo difusivo se deve basicamente aos gradientes de concentração de nitrogênio, gradiente de defeitos e gradiente de temperatura.[1] Como estes gradientes dependem do processo, o perfil obtido pelo bombardeamento e implantação dos íons, as características finais da camada nitretada estão relacionadas à taxa de pulverização (sputtering) da superfície.[44] Todavia a taxa de pulverização depende dos parâmetros de processo, como composição da mistura gasosa, do potencial de plasma e da temperatura. Modificando algumas destas variáveis, é possível obter diferentes estruturas de camadas nitretadas, tanto em relação às espessuras das camadas de compostos e difusão, quanto em relação às fases presentes na camada de compostos.

Aumentando a taxa de pulverização, haverá um maior número de dissociações e de defeitos na rede contribuindo para a difusão do nitrogênio. Com isto espera-se que a profundidade da zona de difusão aumente. Por outro lado, nesta condição, a camada de compostos tende a diminuir e/ou tornar-se mais pobre para suprir de nitrogênio a zona de difusão. Além disso, o processo de pulverização remove mais facilmente o nitrogênio que o ferro da superfície da amostra.[1]

Uma camada de compostos pode ser completamente evitada se a taxa de "sputtering" for aumentada ou a concentração de nitrogênio na mistura for diminuída para valores abaixo de 10%, havendo apenas a formação da camada de difusão.[46]

2.1.7.1. *Efeito da Mistura Gasosa*

De modo geral a mistura gasosa usada na nitretação a Plasma é constituída de N_2 e H_2 em diferentes concentrações.[1] A presença de H_2 no plasma N_2+H_2 , além de atuar na redução do oxigênio na superfície da amostra, influencia na formação da camada nitretada.[47] Alguns autores reportam que grandes concentrações de H_2 na mistura nitretante produzem camadas de difusão com espessu-

ras superiores às camadas produzidas apenas com N_2 puro. Assim, pela escolha adequada da mistura gasosa, é possível determinar qual a fase de nitreto que constituirá a camada nitretada. [46,48,49]

2.1.7.2. Efeito da Temperatura de Nitretação

A temperatura é o parâmetro mais significativo na definição das camadas da nitretação devido a dois importantes fatores: 1) a natureza química, intrínseca de cada tipo de nitreto (γ' - Fe_4N e ϵ - $Fe_{2,3}(C,N)$), que permite que certas fases permaneçam estáveis apenas em determinada faixa de temperatura, e 2) a difusividade do nitrogênio através do substrato e da própria camada de compostos, uma vez que a difusividade aumenta com a temperatura obedecendo a Lei de Fick. [41] Essa maior difusão pode propiciar a formação de camadas mais grossas com uma conseqüente redução de concentração de nitrogênio na superfície. Considerando-se estes dois fatores, em condições controladas de atmosfera, pressão e tempo de nitretação, é possível, em um processo de nitretação a plasma, estabelecer a composição de camadas de nitretos através da manutenção da temperatura de nitretação.

A cinética de crescimento das camadas de nitretos em função da temperatura foi estudada com base em análises metalográfica e de difração de raios X, em uma amostra de aço nitretada em uma atmosfera de 20 vol.% H_2 + 80 vol.% N_2 . [50] A partir de 350°C já é possível ocorrer a nitretação a plasma no ferro e suas ligas. No entanto a baixa difusividade dificulta a migração do nitrogênio para o interior do substrato resultando em uma alta concentração de nitrogênio na superfície. Isto favorece a formação de uma fina camada de compostos ϵ - $Fe_{2,3}N$ (muito rica em nitrogênio) na superfície da amostra. Aumentando a temperatura (até cerca de 400°C) aumenta também a difusão do nitrogênio, dando início à formação de uma camada γ' - Fe_4N abaixo da camada ϵ - $Fe_{2,3}N$, menos rica em nitrogênio. Tanto a camada ϵ - $Fe_{2,3}N$ quanto à camada γ' - Fe_4N constituem, individualmente ou combinadas, a camada de compostos e são indistinguíveis no microscópio óptico. À temperatura de 530°C, a fase ϵ fica instável na região de interface com o substrato e passa a decair para a fase γ' - Fe_4N . A alta difusividade do nitrogênio não mais permite sua grande concentração na superfície. Assim, toda a camada branca acaba por constituir-se em compostos de fase γ' - Fe_4N . A 570°C a difusividade do nitrogênio é alta permitindo a formação de uma zona de difusão bastante profunda. A 590°C o sistema Fe-N muda sua estrutura cristalina de CCC para CFC. Com a redução do parâmetro

de rede a difusão do nitrogênio diminui bastante, dificultando o crescimento da camada de nitretos. Por outro lado, a esta temperatura, os compostos ϵ -Fe_{2,3}N e γ' -Fe₄N não são estáveis o suficiente para formar uma camada branca, apesar da alta concentração de nitrogênio na superfície.

2.1.7.3. Efeito do Tempo de Tratamento

O tempo de tratamento nos processos de nitretação e nitrocarburização a plasma é outro fator importante na evolução das camadas de nitretos e carbonitretos. Considerando uma condição termodinâmica favorável à formação de uma camada de compostos, a evolução da camada de nitretos em função do tempo pode ser explicada pela seguinte sequência, como descrito por Balles [51]: No início do processo, a concentração de nitrogênio na superfície do substrato ainda é baixa e haverá uma grande difusão de nitrogênio na região interfacial da amostra, principalmente através dos contornos de grãos. À medida que o nitrogênio adsorvido na superfície da amostra se difunde para o interior desta, os espaços intersticiais do material vão sendo ocupados, tornando mais difícil sua migração. Assim, num dado momento, a superfície recebe mais nitrogênio do que é capaz de difundir, aumentando a concentração de nitrogênio na superfície o que propicia a nucleação das fases γ' -Fe₄N e/ou ϵ -Fe_{2,3}N em pontos da superfície da amostra. Na sequência, uma fina camada de compostos forma-se na superfície. À medida que a camada γ' -Fe₄N se homogeneiza, cria-se um efeito de barreira dificultando a difusão do nitrogênio. Este fato eleva a concentração de nitrogênio na superfície, favorecendo a formação da fase ϵ -Fe_{2,3}N. Atinge-se então o equilíbrio de entrada e saída na região de interação plasma/superfície para as condições termodinâmicas de nitretação. No entanto, a difusão continua a ocorrer a partir da face interna da camada de compostos para o interior da amostra. Assim, a zona de difusão continua a receber o nitrogênio à custa da deterioração da camada de compostos. Como a camada de difusão necessita de menos nitrogênio que a camada de compostos para ser formada, cresce mais rapidamente do que se reduz a camada de compostos. Por fim, com o passar do tempo, a superfície modificada evoluirá para uma larga zona de difusão e uma fina camada de compostos, formada pelos nitretos γ' -Fe₄N e ϵ -Fe_{2,3}N que continua a crescer na superfície em consequência da atividade do plasma.

No processo de nitrocarburização a plasma, a evolução da camada de carbonitreto, em função do tempo segue a mesma lógica da nitretação. A diferença agora fica por conta da presença do carbono no plasma, o que implica em considerar o sistema ternário Fe-C-N.

Diferentemente do sistema Fe-N, onde a fase ϵ não pode ser formada sem antes ocorrer à formação da fase γ' , o diagrama ternário do sistema Fe-C-N, proposto por Slycke et al. [7], apresenta uma região onde é possível a transição direta da fase α -Fe para a fase ϵ , sem a formação da fase γ' . Seguindo essa previsão, a evolução das fases durante o processo de nitrocarburização seria a seguinte: No início do processo, a concentração de nitrogênio e carbono na superfície do substrato ainda é baixa e haverá uma grande difusão desses elementos na região interfacial da amostra, principalmente através dos contornos de grãos. À medida que o nitrogênio e o carbono adsorvidos na superfície da amostra difundem para o interior do material, os espaços intersticiais vão sendo ocupados, dificultando gradativamente a migração desses elementos. Assim, num dado momento, a superfície recebe mais nitrogênio e carbono do que é capaz de difundir, aumentando a concentração desses elementos na superfície, propiciando a nucleação da fase, ϵ -Fe_{2.3}(C,N) em pontos da superfície da amostra. Nesse ponto, a fase predominante será determinada pela concentração de carbono e nitrogênio na superfície, que dependerá da atmosfera de tratamento. Na sequência, uma fina camada de compostos forma-se na superfície. À medida que a camada de compostos é formada, cria-se um efeito de barreira dificultando a difusão tanto de carbono quanto de nitrogênio. Este fato eleva a concentração desses elementos na superfície, favorecendo a formação da fase ϵ -Fe_{2.3}(C,N) ou, se a concentração de carbono for suficientemente alta, a fase θ -Fe₃C é formada. Se ocorrer a formação de uma camada homogênea composta pela fase ϵ , a difusão continua a ocorrer a partir da face interna da camada homogênea para o interior da amostra. Assim, a zona de difusão continua a receber nitrogênio e carbono à custa da deterioração da camada de compostos. Nesse momento pode ocorrer a formação da fase γ' -Fe₄N, entre a camada de difusão e a camada homogênea ϵ . Como a camada de difusão necessita de menos nitrogênio que a camada homogênea para ser formada, ocorre o crescimento da camada de difusão mais rapidamente, reduzindo a espessura da camada homogênea ϵ . Por fim, com o passar do tempo, a superfície modificada evoluirá para uma larga zona de difusão e uma camada homogênea de compostos, formada pelo carbonitreto ϵ -Fe_{2.3}(C,N) que continua a crescer na superfície em consequência da atividade do plasma.

2.2. Nitrocarburização a Plasma

A nitrocarburização ou nitrocarbonetização é uma variação do tratamento termoquímico de nitretação a plasma. Nesse processo, ocorre a incorporação simultânea de nitrogênio e carbono pela superfície de materiais ferrosos e não ferrosos.[11] O termo nitrocarburização é usado quando o tratamento é realizado em temperaturas abaixo de 590°C (zona ferrítica do diagrama de fases Fe-N). Já o termo carbonitretação é usado quando o tratamento é realizado em temperaturas acima de 590°C (zona austenítica do diagrama de fases Fe-N). O objetivo do tratamento é produzir uma camada superficial composta principalmente por carbonitreto de ferro do tipo $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}(\text{C},\text{N})$, seguida por uma zona difusão rica em nitrogênio, que se estende em direção ao núcleo do material.

Uma camada composta pela fase $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}(\text{C},\text{N})$, confere ao material aumento da resistência mecânica, alta dureza e boa resistência contra a corrosão, enquanto que a zona de difusão reforça a superfície conferindo boa tenacidade e fazendo a ligação intermediária entre a camada dura da superfície e o núcleo mais mole do material. Camadas de compostos com mistura de fases produzidas na nitrocarburização a plasma tendem a ser frágeis e susceptíveis a trincas.

Os métodos mais antigos e tradicionais de nitrocarburização e nitretação fazem uso de gases ou banho de sais fundidos. Porém, o uso desses métodos de tratamento gera resíduos tóxicos aumentando os problemas ambientais e de segurança. Esses fatores contribuíram para o desenvolvimento alternativo das técnicas de nitretação e nitrocarburização iônica ou a plasma. A nitrocarburização a gás em atmosferas contendo nitrogênio, hidrogênio e metano produz uma camada de compostos contendo somente carbonitreto do tipo $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}(\text{C},\text{N})$. Contudo, trabalhos recentes mostram que é extremamente difícil produzir uma camada de compostos formada apenas por carbonitreto $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}(\text{C},\text{N})$, usando a nitretação a plasma.[52,53] Ao invés disso, somente é possível formar camada homogênea composta pelo nitreto $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ ou camadas mistas com diferentes proporções das fases $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$, $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}(\text{C},\text{N})$ e $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$.

Muitos trabalhos foram feitos aplicando a nitretação e a nitrocarburização a plasma em diferentes tipos de metais e ligas, mostrando como os materiais respondem diferentemente a um mesmo tratamento térmico particular em termos do tipo, dureza e espessura da camada de compostos produzida na superfície.[52, 54] Isto indica que mesmo um baixo índice de carbono no material pode

influenciar significativamente o tipo de camada formada em sua superfície. Nos aços ferramenta, o carbono extra e os elementos de liga promovem a formação da cementita. Porém, ainda não se sabe com certeza se é o carbono do plasma ou o carbono removido da superfície da amostra durante o processo que tem a maior influência na formação da camada.

A fim de promover a formação de uma camada homogênea ϵ , parece ser necessária uma grande quantidade de nitrogênio juntamente com uma baixa quantidade de carbono, levando-se em conta a quantidade de carbono já existente no material. O controle da quantidade de carbono da atmosfera parece ser essencial e pode ser alcançado com o uso de gases como o CO_2 e o CH_4 .

Na teoria[7], controlando-se a quantidade de carbono e nitrogênio, é possível produzir uma camada homogênea composta pela fase ϵ . Entretanto, na prática, a literatura reporta dificuldades para produzir uma camada pura de carbonitreto ϵ , usando plasma.[9] Conseqüentemente, está claro que o controle apurado de variáveis como a temperatura, o tempo, a composição do gás, a pressão, a densidade de corrente e a tensão, deve ser apurado para assegurar a formação de uma camada homogênea ϵ .

2.3. Estrutura da Camada Nitretada

A estrutura da superfície de uma amostra de aço nitretado por plasma é constituída por uma **camada de compostos** e uma **camada de difusão**. A formação de ambas as camadas pode ser controlada variando-se os parâmetros de nitretação.

A **camada de compostos** é a camada mais superficial, sendo a região onde as fases intermetálicas $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ e $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}(\text{C},\text{N})$ são formadas. A profundidade e composição dessa camada podem ser selecionadas pelas condições de preparação, podendo chegar a centenas de microns.[55,56]

A **camada de difusão** pode ser descrita como a microestrutura da matriz original, com uma solução sólida de nitrogênio, reforçada pela precipitação de nitretos. A profundidade da zona de difusão depende da concentração de nitrogênio, do tempo e da temperatura de tratamento e da composição do material tratado.[57]

Em geral o processo de nitretação por plasma, ao contrário do processo de nitretação convencional, possibilita a produção de camadas com diferentes estruturas e com propriedades muito específicas devido ao grande número de variáveis ajustáveis. Uma das vantagens da nitretação por plasma é o fato que mesmo em baixas temperaturas (300°C a 450°C) a saturação de nitrogênio na superfície torna-se possível. Os tempos de tratamento variam de dez minutos para até dezenas de horas, dependendo do tipo de aço, dureza requerida e profundidade da camada.[58]

A nitretação é flexível no controle de seus parâmetros, permitindo uma repetibilidade segura do tratamento e uma otimização das características da camada, mediante o conhecimento dos parâmetros e de como controlá-los. A seguir são descritos alguns parâmetros e sua respectiva influencia no processo: A voltagem e a corrente ajudam a manter a temperatura da peça de trabalho que, por sua vez, controla a dureza da camada e da matriz. A pressão controla a espessura e uniformidade da camada. A composição de gás determina a condição do tipo de camada de compostos, ϵ -Fe₂₋₃N ou γ' -Fe₄N. O tempo determina a profundidade da camada. [55]

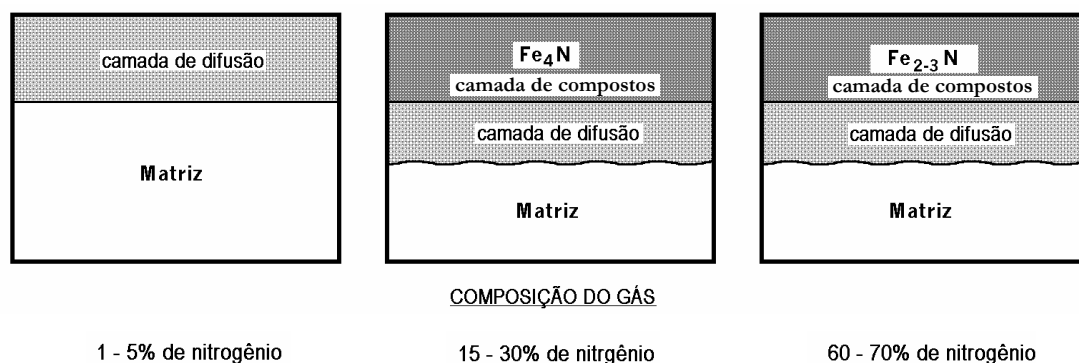


Figura 3: Esquema da estrutura das camadas nitretadas de acordo com a composição do gás.[57]

2.4. O Sistema Fe-N

As soluções sólidas de N, assim como as de C, no ferro, são a austenita γ (cc), a ferrita α (cc) e a fase ϵ (hcp), como são chamadas as fases compostas por esses elementos. Em materiais à base de ferro, o nitrogênio existe como átomos simples em solução sólida, nos sítios da rede ou em posições

intersticiais até que o limite de solubilidade, que é de $0,1wt.\%$ na ferrita, seja excedido. Quando a quantidade de nitrogênio excede este valor inicia-se a formação de compostos intermetálicos denominados “nitretos”. Os nitretos são compostos metaestáveis, onde os átomos de ferro arranjam-se novamente de maneira a formar interstícios tetraédricos e octaédricos, com o nitrogênio ocupando somente os interstícios octaédricos. As estruturas *cfc* e *hcp* apresentam octaedros regulares, enquanto a estrutura *cc* apresenta octaedros distorcidos. Nessa última estrutura, a inserção de um nitrogênio intersticial produz uma grande tensão nas vizinhanças da matriz, logo a solubilidade dos átomos intersticiais nessa estrutura é muito pequena.[59] A Figura 4: mostra o diagrama de fases do sistema Fe-N.

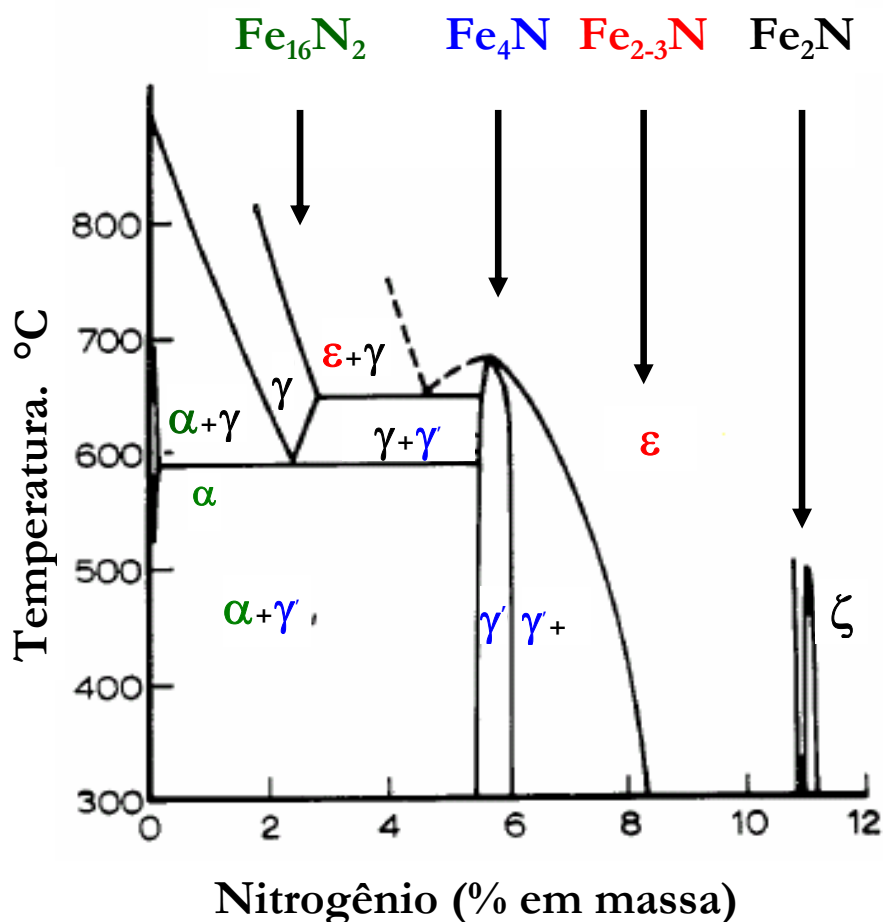


Figura 4: Diagrama de fase do sistema Fe-N.[60]

2.5. O Sistema Ternário Fe-C-N

As camadas de compostos produzidas na nitrocarburização a plasma são complexas. Para explicar a formação e a estrutura dessa camada, tem sido proposta uma nova região no diagrama de fases do sistema Fe-C-N. A presença de uma região no diagrama compreendendo uma fase ϵ com baixo teor de nitrogênio seria necessária de modo que a mesma possa ser formada com uma quantidade menor de nitrogênio do que a necessária para a formação da fase γ' . Tais níveis de concentração podem ser conseguidos facilmente nas atmosferas usando processos de plasma com 25% de nitrogênio e 75% de hidrogênio. Consequentemente, com a nitrocarburização a plasma, seria possível produzir uma camada de compostos com baixo teor de nitrogênio numa atmosfera contendo pouca quantidade de carbono e nitrogênio, a temperaturas relativamente baixas, em torno de 500°C. A produção de uma camada ϵ pura, a relativas baixas temperaturas, com propriedades comparáveis àquelas obtidas com os tratamentos convencionais (banho de sais e gás) seria um salto no desenvolvimento e na aplicação em escala industrial do processo de nitretação e nitrocarburização a plasma.

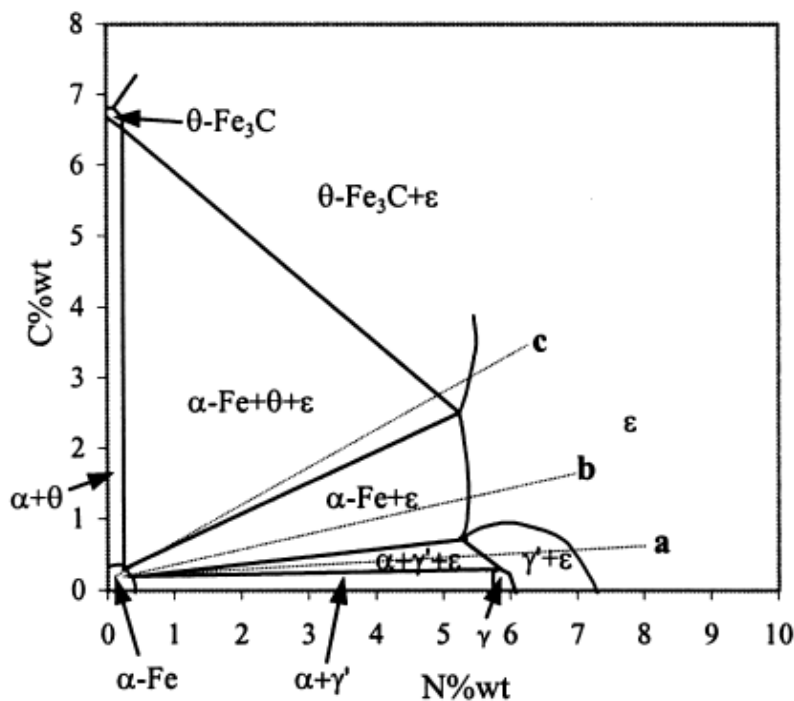


Figura 5: Diagrama de fase do sistema Fe-C-N.[7]

O que torna a nitrocarburização a plasma atrativa, é a possibilidade de produção de uma camada de compostos homogênea, composta predominantemente por carbonitreto do tipo ϵ , que possui maior resistência mecânica. De acordo com o diagrama de fases do sistema Fe-N, em um meio livre da presença de carbono, tal camada não pode ser produzida, sem antes ocorrer à formação da fase γ' . Contudo, de acordo com o diagrama ternário do sistema Fe-C-N, proposto por Slycke et al. [7], (Figura 5:) uma mono-fase ϵ compacta e homogênea pode ser formada, em temperaturas relativamente baixas ($\sim 500^\circ\text{C}$) em um meio contendo quantidades controladas de carbono e nitrogênio (linha b do diagrama), sem ocorrer à precipitação do nitreto γ' . Evitar a formação do nitreto γ' é primordial pois a formação dessa fase em conjunto com a fase ϵ , torna frágil a camada superficial devido à diferença entre os parâmetros de rede dessas fases. Essas diferenças causam “stress” na microestrutura da superfície, contribuindo para a fragilização da mesma. A incorporação de carbono na camada de compostos não só promove a formação da fase ϵ como também aumenta significativamente sua ductibilidade facilitando a produção de uma camada de compostos dura e de alta ductibilidade.

2.6. Estrutura Cristalina das Principais Fases

2.6.1. A fase γ_N

A estrutura dessa fase é apresentada na Figura 6:. A fase γ_N , também chamada de austenita expandida ou fase S , é apontada por vários autores como sendo uma solução sólida supersaturada de nitrogênio. Porém, esses autores manifestam a insuficiência de conhecimentos sobre essa fase.[61,62,63]

Com relação à estrutura da fase S , persistem dúvidas. Os autores apontam uma fase austenita com parâmetros de rede expandidos, na qual o nitrogênio difundido pela estrutura *fcc* ocupa os interstícios octaédricos apresentando-se como uma fase supersaturada com teor atômico de nitrogênio

acima de 22%. Essa grande quantidade se opõe à máxima solubilidade do nitrogênio na estrutura *cc* que é de 2,8% em peso (8,7% atômico), de acordo com o diagrama de fase do sistema *Fe-N*.

Algumas propriedades, como a resistência ao desgaste, à corrosão, e à fadiga têm sido apontadas como características dessa fase.[64] Li e Jirásková estudaram a natureza da fase *S* e sua estabilidade térmica, definindo-a como uma fase termodinamicamente metaestável com supersaturação de nitrogênio em solução sólida provocando distorções na estrutura *cc*, podendo ocorrer tanto nos aços austeníticos como nos ferríticos. [65,66]

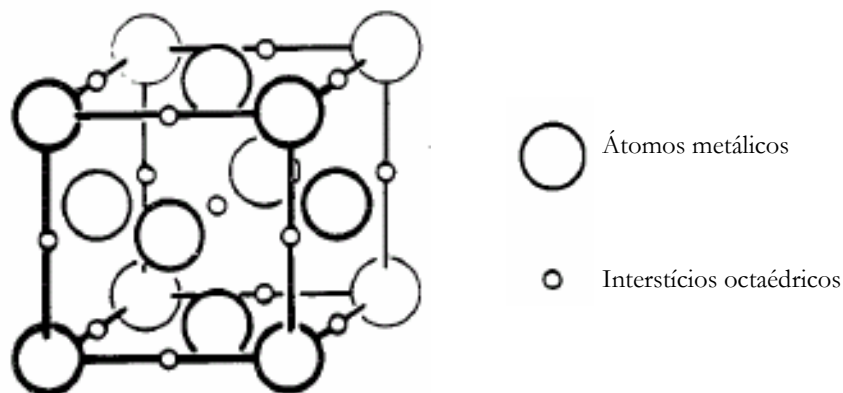


Figura 6: Estrutura da fase austenita de nitrogênio.

A alta concentração de cromo nos aços inoxidáveis pode ser uma das explicações para a formação da fase *S*. Essa fase é mais evidente na nitretação desses aços, com temperatura em torno de 400°C. Nessa temperatura o cromo contido no aço permanece preso em seus sítios enquanto o nitrogênio se difunde, ocupando os interstícios octaédricos. Esta ocupação continua e a concentração de nitrogênio no material vai aumentando até que, com o aumento da temperatura, o cromo se torna móvel na rede e captura o nitrogênio formando *CrN*. A afinidade entre estes dois elementos é grande e a concentração de nitrogênio em solução sólida diminui pela formação do *CrN*.

2.6.2. A fase γ -Fe₄N

A fase γ' - Fe_4N possui uma faixa estequiométrica entre 5,7 e 6,1% em peso de N (19,52 a 20,63 % atômica), sendo a fase mais estável do diagrama $Fe-N$, com boa estabilidade até de 640 °C. A Figura 7: mostra o arranjo estrutural *cfc* desse nitreto, que possui parâmetros de rede variando entre 3,787 e 3,803 Å, dependendo da concentração de nitrogênio apresentada.

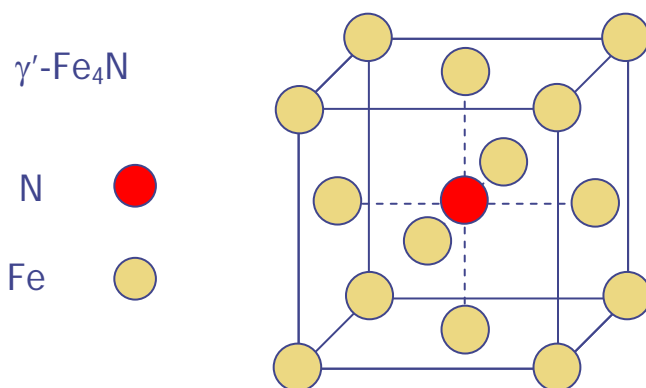


Figura 7: Arranjo estrutural da fase γ' - Fe_4N . [67]

Estudos por difração de raios X, de nêutrons e elétrons, medidas magnéticas e espectroscopia Mössbauer, determinaram a existência de dois sítios para o Fe nesta fase. Um deles, o $Fe(I)$, situa-se nos vértices do cubo, enquanto o outro, o $Fe(II)$, localiza-se nas faces do cubo.

2.6.3. A fase ϵ - $Fe_{23}N$

A fase ϵ - $Fe_{23}N$ possui uma faixa estequiométrica bastante larga. Sua estrutura hexagonal pode ser observada na Figura 8:A. Os átomos de nitrogênio ocupam os interstícios octaédricos, em planos perpendiculares ao eixo c , com uma distância interplanar $c/2$, como mostra a Figura 8:A. Os interstícios de uma camada estão diretamente acima dos interstícios da camada de baixo, e juntos, eles podem ser imaginados como ocupando pontos de uma rede hexagonal simples com parâmetros de rede característicos de uma estrutura hexagonal compacta. Para a estequiometria Fe_3N , 1/3 dos interstícios em cada camada são ocupados, de maneira que cada átomo de nitrogênio é cercado por seis interstí-

cios vizinhos, no seu próprio plano e nos planos diretamente acima e abaixo, como mostra a Figura 8:B.[59,68]

Para concentrações maiores de nitrogênio, são formados outros arranjos ordenados, como por exemplo, a fase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}$, que é formada pela adição de um átomo de nitrogênio na fase $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$, ocupando somente os planos alternados, conforme a Figura 8:B. Os parâmetros de rede a e c variam com a concentração de N , apresentando valores médios de $2,70$ e $4,35 \text{ \AA}$, respectivamente.

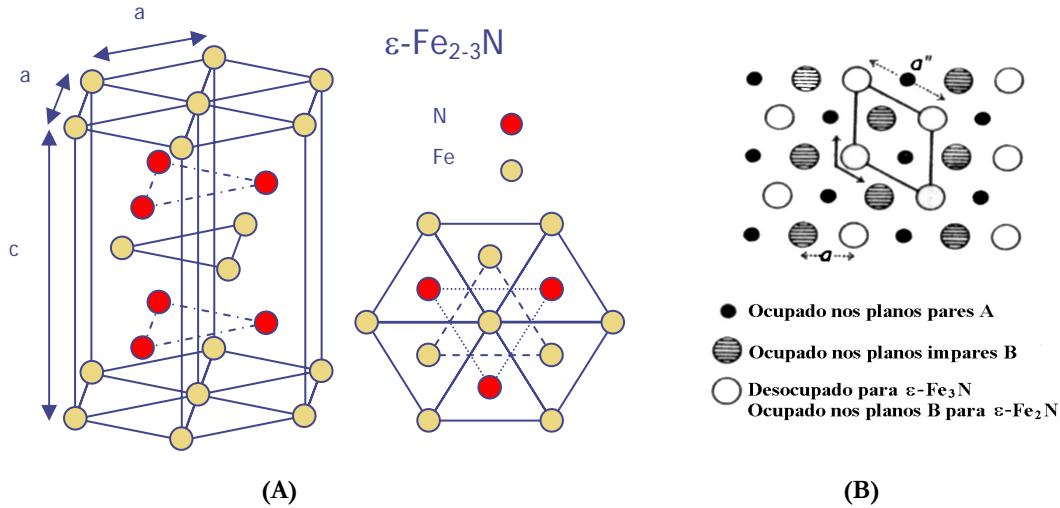


Figura 8: (A) Arranjo estrutural da fase $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$; (B) Camadas de planos de interstícios octaédricos para os nitretos $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ e $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}$. [59]

2.6.4. A fase $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$

Esta fase possui uma faixa estequiométrica bastante estreita, de 11 a $11,35\%$ em peso ($32,74$ a $33,33\%$ atômico de N) e sua estrutura é ortorrômbica como pode ser visto na Figura 9:.

Para concentrações de nitrogênio entre $11,1$ e $11,3\%$ em massa ocorre uma transição da fase de ε para ζ . Segundo Jack[59] a fase ε não contém o nitreto Fe_2N , e a transição ocorre no momento em que a estequiometria vai ser atingida. Estruturalmente, esses nitretos são semelhantes, embora a fase ζ seja ortorrômbica ($a = 2,758 \text{ \AA}$, $b = 4,818 \text{ \AA}$ e $c = 4,416 \text{ \AA}$). Na fase ε , os interstícios são ocupados em planos alternados, de tal maneira que nos planos sucessivos $1/3$ e $2/3$ dos sítios estão

ocupados, conforme a Figura 8:. Na fase ζ , metade dos interstícios em cada um dos planos estão ocupados, de modo que os sítios acima e abaixo permaneçam vazios. Estudos com espectroscopia Mössbauer demonstraram experimentalmente que a fase $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ é paramagnética a 4,2 K. Nesta fase, todos os sítios de ferro têm como primeiros vizinhos três átomos de nitrogênio. Nestes estudos, foram verificados que a fase ζ apresenta a maior troca de carga entre o ferro e o nitrogênio e que a simetria do átomo de ferro nesta fase é a menor de todos os nitretos.[69,70] A fase ζ é muito instável e em temperaturas da ordem de 447°C, à pressão de 1atm, se decompõe, liberando nitrogênio e evoluindo para a fase $\varepsilon\text{-Fe}_{2+x}\text{N}$. [71]

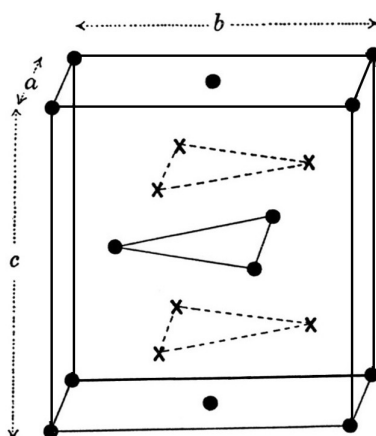


Figura 9: Arranjo estrutural da fase $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$. [59]

2.6.5. A fase $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$

O sistema Fe-N apresenta outras fases metaestáveis, que possuem características importantes sob o ponto de vista científico e tecnológico, por isso algumas delas são bastante estudadas.[72] Uma fase metaestável bastante procurada é a $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$, devido às suas propriedades magnéticas interessantes.[73] Na estrutura α'' os átomos de nitrogênio são completamente ordenados. Análises por difração de raios X feitos por Jack mostraram que sua célula unitária é constituída de oito células da fase η' , como mostra a Figura 10:(a). Esta fase também pode ser apresentada como uma estrutura η' distorcida, conforme se vê na Figura 10:(b). [74]

A estrutura α'' é uma seqüência de estruturas *cfc* como a do nitreto $\gamma'-Fe_4N$, porém com a remoção alternada dos átomos de nitrogênio do centro da célula, que acarreta distorções na rede.

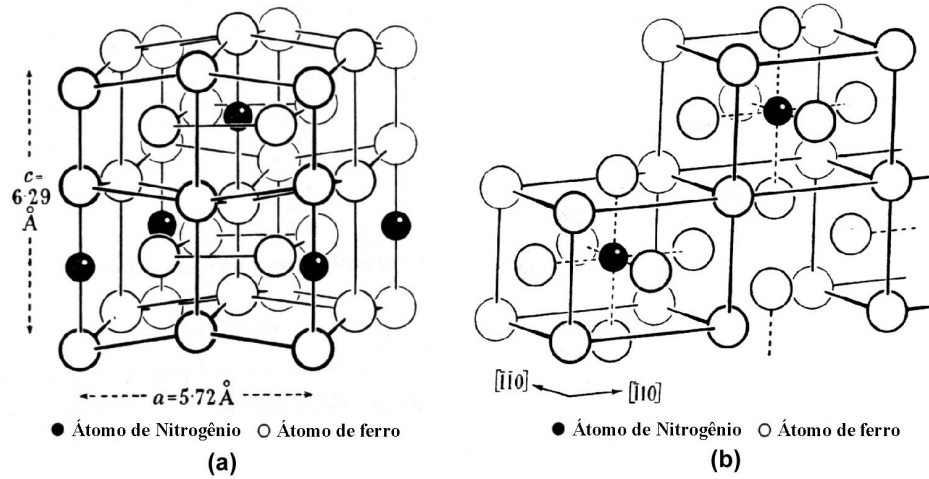


Figura 10: (a) Estrutura cristalina da fase α'' -Fe₁₆N₂; (b) Fase α'' considerada como uma estrutura *cfc* distorcida.[74]

2.6.6. A fase θ -Fe₃C

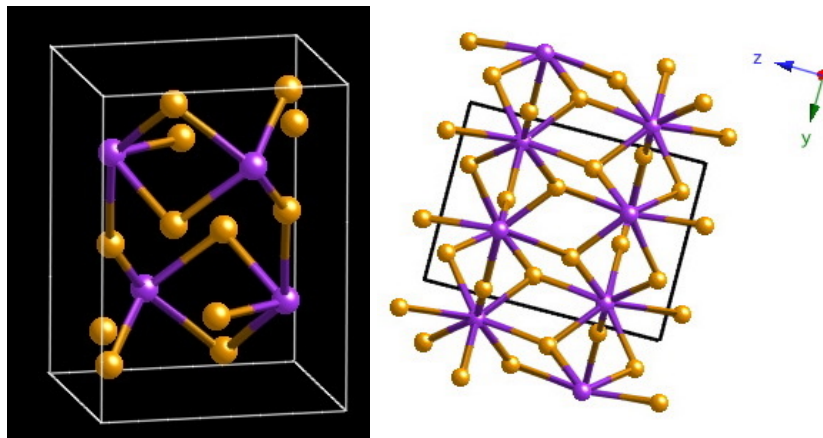


Figura 11: Estrutura cristalina fase θ -Fe₃C.[75]

A fase cementita θ -Fe₃C possui estrutura ortorrômbica com parâmetros de rede aproximados de $a=4,5165$, $b=5,0837$ e $c=6,7297$ Å. Existem vinte átomos de ferro e quatro átomos de carbono por célula unitária. A Figura 11: mostra a estrutura cristalina da cementita. Cada átomo de carbono (roxo) é cercado por oito átomos de ferro. Cada átomo de ferro está ligado a três átomos de carbono.

3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1. A liga metálica AISI H13

3.1.1. Composição Química

O material escolhido para este estudo é uma liga metálica ou aço AISI H13. A escolha deste tipo de aço se deve ao fato de se tratar de um material com vários elementos de liga além do Ferro e do Carbono, o que permite obter conclusões mais gerais, que podem ser aplicadas a outras ligas. Outro fato que pesou na escolha é o grande uso desse material pela indústria e a melhora das propriedades da superfície é de grande importância tecnológica.

A composição química da liga metálica usada nesse trabalho como substrato, segue as normas AISI H13, DIN X40CrMoV51 e JIS G4404-72 Tipo SKD61.[76] De acordo com essas normas, a composição química e a proporção em peso nesse material deve ser: Carbono (C) = 0,40%; Cromo (Cr) = 5,2%; Molibdênio (Mo) = 1,5%; Vanádio (V) = 1,00%; Silício (Si) = 1,00%; Enxofre (S) < 0,005%; Fósforo (P) < 0,025%; Alumínio (Al) = 0,015% Manganês (Mn) = 0,35%.

No aço H13 cada elemento e sua concentração têm grande influência nas propriedades do material. O teor de Carbono garante a tenacidade com uma dureza em torno de 5,0 Gpa (48 HRC), combinando desgaste com tenacidade.[77] O Vanádio também ajuda no refino do grão austenítico aumentando com isso a tenacidade do aço. O Cromo eleva a temperabilidade e a resistência a oxidação. O Molibdênio melhora a retenção de dureza em maiores temperaturas e evita a fragilização quando o aço é submetido a longo tempo de exposição em temperaturas elevadas.

3.2. O Equipamento de Nitrocarburização a Plasma

O plasma necessário para o processo de nitretação é estabelecido em um reator esquematizado na Figura 12:. O equipamento é constituído de uma câmara, um sistema de vácuo, um sistema de controle do fluxo e da mistura do gás, uma fonte de potência e um sistema de leitura de dados.

A **câmara** utilizada possui formato cilíndrico e é construída em aço inoxidável, com entradas para a mistura do gás nitretante e saídas para medidas de pressão, temperatura e de outros parâmetros de controle do processo. As paredes da câmara são duplas, com sistema auxiliar de aquecimento, isoladas ou refrigeradas a água.

O **sistema de vácuo** é capaz de atingir em torno de 10^{-2} mbar de pressão e possuir válvulas para o controle do fluxo e da mistura dos gases utilizados no tratamento. Este sistema é importante para a formação do plasma, pois afeta diretamente a probabilidade das moléculas da mistura de gás serem ionizadas, devido ao livre caminho médio dos elétrons.[78]

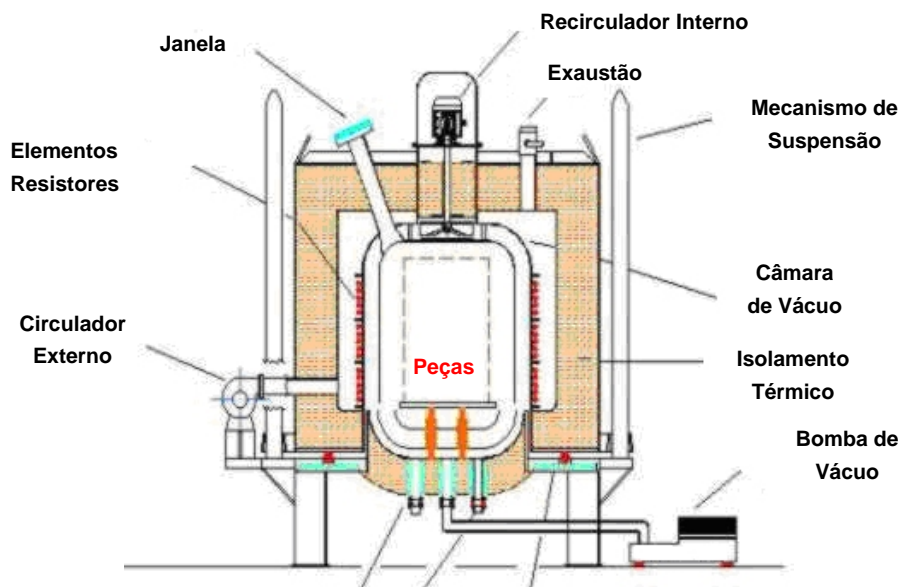


Figura 12: Esquema geral de um equipamento de nitretação por plasma.[79]

A **fonte de potência** possui um sistema de alimentação com corrente pulsada, com uma voltagem máxima de 1000 V . O forno possui isolamento e aquecimento externo com uma potência de

30 kW capaz de fornecer energia à câmara para aquecer a peça a uma temperatura de até 650°C . [80] Nos equipamentos com fonte de potência *DC* uma tensão contínua é aplicada ao sistema e conseqüentemente a densidade de corrente do plasma também é contínua. [81] Este sistema de alimentação possui algumas desvantagens decorrentes da formação de arcos elétricos, relacionados com impurezas retidas na superfície das amostras ou nas paredes da câmara e com a geometria complexa de algumas peças. Uma das alternativas para sanar esse problema baseia-se na detecção da variação da corrente com o tempo. Quando ocorre uma variação brusca de corrente em um intervalo pequeno de tempo, indicando a presença de um arco elétrico, o sistema atua, interrompendo a corrente, evitando assim a continuidade do arco. Outra solução é utilizar uma fonte de tensão retificada, com frequência de 120 Hz , com o objetivo de evitar o arco. [81] A solução final foi à utilização de um sistema de interrupção transistorizado com frequência variando de 1 a 10 kHz . [82] onde os pulsos produzidos pela fonte de potência geram um alto nível de energia do plasma, com alta voltagem e corrente baixa. Nestas condições, o arco praticamente não se forma, desde que o pulso apresente as seguintes características:

- a) A forma do pulso deve ser quadrada, possibilitando um salto na voltagem de zero para o valor da descarga anômala;
- b) A largura do pulso deve ser menor que o tempo de desenvolvimento do arco ($< 100\text{ }\mu\text{s}$), evitando assim a concentração de carga na região de plasma;
- c) O intervalo entre os pulsos deve ser pequeno o suficiente para permitir uma fácil ignição da descarga para o próximo pulso;
- d) A razão entre a largura e a interrupção do pulso deve ser variável, de forma a controlar a quantidade de energia consumida pelo plasma. Quanto maior o intervalo entre os pulsos, menor a energia do plasma e conseqüentemente menor a temperatura. [83]

Os novos sistemas de nitretação, como o utilizado neste trabalho, já possuem fontes de tensão e corrente pulsada, diminuindo significativamente a presença de arcos. Nestes sistemas, o efeito de aquecimento do plasma pode ser controlado através do ajuste do tempo de plasma ligado e desligado, permitindo a escolha de outra variável, chamada de ciclo de trabalho, definida como:

$$W = \text{ciclo de trabalho} = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \quad (01)$$

onde t_{on} é o tempo de plasma ligado, e t_{off} é tempo de plasma desligado. [84] Com esta fonte de tensão pulsada, a voltagem do plasma pode ser aplicada continuamente para um ciclo de trabalho de 100% ou com tempos iguais de pulso ligado e desligado, para um ciclo de trabalho de 50%. A Figura 13:a mostra a relação da voltagem e da corrente com o tempo, para uma frequência de $10kHz$, produzindo uma potência de ciclo de trabalho de 50%. Este ciclo de trabalho pode ser reduzido para 5% aumentando o intervalo de tempo desligado, sem efeitos indesejáveis na densidade dos íons N^+ na superfície da peça, como mostra Figura 13:b. A energia do plasma transferida para a peça será então suficientemente pequena para não aquecê-la significativamente. Neste caso, aquecedores resistivos auxiliares são usados para produzir a temperatura necessária para o tratamento superficial. A densidade de corrente pode permanecer independente do ciclo de trabalho, contanto que a energia do plasma não aqueça o gás e que a peça permaneça completamente recoberta pela descarga luminosa.[84]

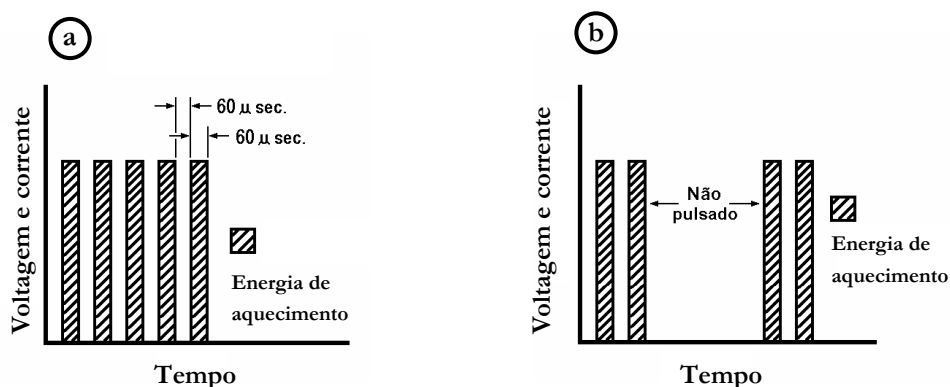


Figura 13: Voltagem e corrente vs. tempo: a) 50% de ciclo de trabalho; b) 5% de ciclo de trabalho.[84]

O equipamento utilizado em nosso estudo possui uma fonte de corrente pulsada, o que diminui significativamente a produção de arcos durante o processo. Também é possível estudar a influência da tensão pulsada na nitretação, trabalhando com temperaturas entre 300 e $650^{\circ}C$. O aparato possui também um sistema para o controle do fluxo do gás bem como sua pressão, possibilitando medidas da influencia da composição do gás no tratamento.

3.3. Técnicas de Caracterização

Neste trabalho foram utilizadas diversas técnicas de caracterização. Para o estudo das concentrações químicas dos elementos presentes nas amostras e assim como para avaliar alguma mudança na forma como os átomos estão ligados foi utilizada a espectroscopia de elétrons fotoemitidos por raios-X (XPS, abreviação de *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*). Já para o estudo da morfologia e da microestrutura do material foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para obter informação acerca da estrutura cristalina do material comumente é utilizada a difração de raios X com incidência normal e rasante. A dureza das amostras foi verificada por técnicas de indentações micro e nano-métricas. Testes eletroquímicos foram realizados para avaliar os processos corrosão da superfície das amostras em ambientes com íons agressivos. A seguir será dada uma breve introdução sobre as técnicas experimentais utilizadas neste trabalho.

3.3.1. Espectroscopia de Elétrons Fotoemitidos por Raios-X (XPS)

A espectroscopia de elétrons fotoemitidos por raios-X (XPS) foi desenvolvida em meados da década de 1960 por K. Siegbahn que em 1981 recebeu o Premio Nobel de Física por seus trabalhos em XPS.[85] O fenômeno está baseado no efeito fotoelétrico descrito por Einstein em 1905, onde o conceito de fóton foi utilizado para descrever a ejeção de elétrons de uma superfície quando um feixe de fótons incide sobre ela. Em XPS estamos interessados em uma forma especial de fotoemissão, i.e., a ejeção de um elétron de um nível de caroço provocado por um fóton de energia $h\nu$. O processo de fotoemissão é descrito esquematicamente na Figura 14:. Em 1914 Rutherford e sua equipe foram os pioneiros na análise da energia com que saem os fotoelétrons utilizando uma fonte de raios-X.[86] Frequentemente se usam fótons da linha $K\alpha$ do Al (1486,6 eV) ou da linha $K\alpha$ do Mg (1253,6 eV), mas também podem ser usadas outras linhas de raios-X de altas energias, por exemplo, a linha $K\alpha$ do Ti (4510,9 eV), ou ainda a luz síncrotron [85,87,88]. Neste trabalho foi utilizada a linha $K\alpha$ do Al de 1486,6 eV de energia e com a largura de linha de 0,85 eV. O XPS é uma técnica específica de análise superficial, uma vez que os fotoelétrons excitados com estas energias características são de curto alcance no sólido (~ 5 nm).

O princípio da espectroscopia de elétrons é baseado no chamado efeito fotoelétrico. Esse efeito pode ser observado quando se irradia uma superfície de um material com radiação eletromagnética. Quando essa radiação atinge um átomo, seus elétrons podem ser arrancados caso a energia da radiação seja suficientemente alta. Essa energia é determinada pelo comprimento de onda da radiação. Assim, quando um sólido é atingido por uma radiação altamente energética, elétrons de átomos de regiões próximas à sua superfície são ejetados. Esses são os chamados fotoelétrons, isto é, elétrons livres arrancados por fótons (partículas ou quanta de luz).

O princípio que rege o processo descrito acima é o de conservação de energia que é expresso na equação

$$h\nu = E_L + \phi + E_C \quad (02)$$

A expressão acima diz que a energia do fóton incidente ($h\nu$) é igual à soma da energia de ligação (E_L) do elétron, a função trabalho (ϕ) do sólido e a energia cinética (E_C) do elétron livre.

Como se pode ver no gráfico de níveis de energia da Figura 14:, a energia de ligação é aquela necessária para se retirar um elétron que esteja ocupando um determinado orbital atômico de seu respectivo átomo, deixando-o “não ligado” dentro do sólido. A função trabalho, por sua vez, é a energia que se deve dar a esse elétron para que ele possa sair do sólido, ficando realmente livre, a nível de vácuo. Finalmente, quando a energia dada a esse elétron é maior que a soma dessas duas últimas, o restante é transformado em energia de movimento do elétron livre.

Uma vez conhecida a energia do fóton e a função trabalho, tem-se uma relação direta entre energia cinética do elétron, que pode ser medida, e sua energia de ligação, que é igual à diferença de energia entre os estados final e inicial de seu átomo de origem. Essencialmente, ela nada mais é que a energia dos orbitais eletrônicos (aproximação de Koopman).[89,90] Isso significa que os picos nos espectros de energia dos fotoelétrons podem ser identificados com átomos específicos possibilitando assim uma análise composicional da superfície.

Se medirmos a energia cinética dos fotoelétrons emitidos, poderemos calcular a Energia de Ligação dos mesmos e obter, desse modo, informações importantes a respeito da amostra que está sendo analisada, tais como: i) Os elementos dos quais ela é feita; ii) A quantidade relativa de cada elemento (concentração relativa) e iii) O estado químico dos elementos presentes (ligação local). Para

a quantificação dos elementos presentes na superfície de uma amostra, o cálculo realizado pode ser verificado no apêndice.

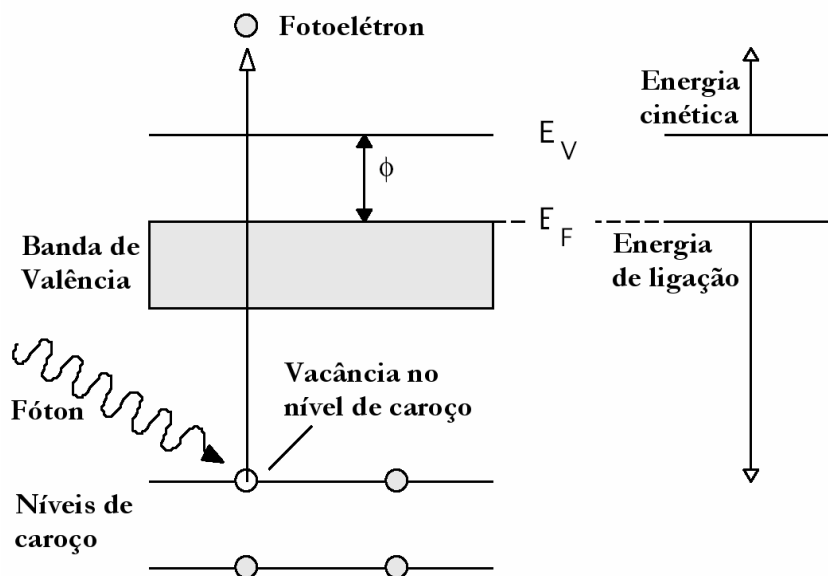


Figura 14: Níveis de energia de um metal irradiado com fóton de energia $h\nu$. Ilustração de um processo de emissão de fotoelétron.

A energia da radiação utilizada vai determinar a camada eletrônica a partir da qual os elétrons começam a ser expelidos. Assim, por exemplo, se quisermos informações a respeito dos átomos que constituem a amostra, teremos que utilizar uma radiação de maior energia para que se possa arrancar elétrons mais “profundos”, ou seja, aqueles que estão mais fortemente ligados e não sentem tanto os efeitos da estrutura do material, os chamados “elétrons de caroço”. Para isso, utilizam-se raios-X, uma vez que este é um tipo de radiação eletromagnética de alta energia. Nesse caso específico, o método passa a ser denominado XPS, abreviação de “X-Ray Photoelectron Spectroscopy”, expressão inglesa que significa Espectroscopia de Fotoelétrons emitidos por Raios-X. Por outro lado, se quisermos informações sobre a estrutura da banda de condução e/ou valência de um sólido, cujos elétrons são aqueles mais fracamente ligados, utiliza-se radiação na faixa do ultravioleta. Nesse último caso, temos o que chamamos de UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy), ou Espectroscopia de Fotoelétrons emitidos por (radiação) Ultravioleta.

Um sistema de espectroscopia de fotoelétrons consiste basicamente de dois componentes: a) uma fonte de radiação, de preferência monocromática – normalmente, em um sistema de XPS, os fótons da fonte de raios-X, que são utilizados para excitar uma amostra, são raios-X característicos de um metal apropriado, como por exemplo, Al (1486,6 eV) e Mg (1253,6 eV). Por outro lado, as fontes de luz ultravioletas de sistemas de medidas de UPS em geral são lâmpadas de descarga elétrica em gases, cujos espectros possuem linhas de emissão bem demarcadas como He (21,2 eV e 40,8 eV) e Ne (16,8 eV e 26,9 eV); b) um analisador de energia de elétrons, normalmente do tipo semi-esférico eletrostático. Nos analisadores do tipo mostrado na Figura 15: a seleção da energia dos elétrons que alcançam a fenda de saída é feita pelo ajuste contínuo da tensão entre suas placas.

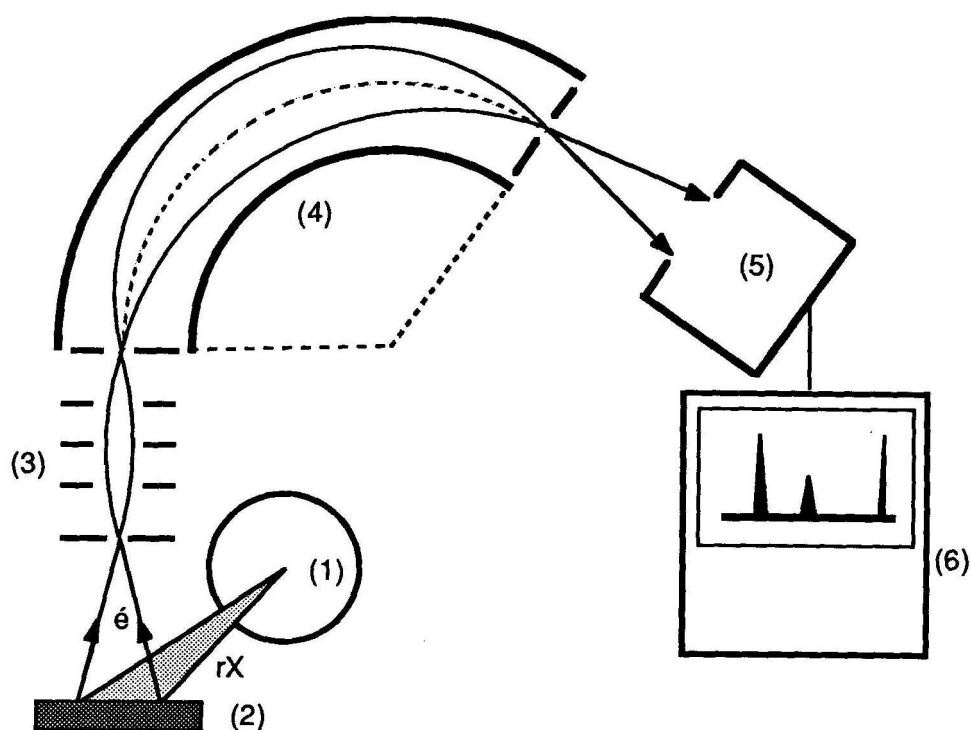


Figura 15: Esquema de um sistema de medidas de espectroscopia de fotoelétrons por Raios-X (XPS).

Os componentes que compõem um espectrômetro XPS estão esquematizados na Figura 15:: (1) Tubo de raios X; (2) Amostra; (3) Sistema de focalização de elétrons; (4) Espectrômetro; (5) Detector de elétrons (channeltron); (6) Sistema de aquisição e processamento dos dados. O analisador (4), que permite uma seleção em energia dos fotoelétrons, é constituído de dois eletrodos hemisféricos. A

diferença de potencial entre estes dois eletrodos define a energia de passagem dos elétrons. Só os elétrons que têm energia cinética compreendida num determinado intervalo de energia de passagem chegarão ao detector. Após o analisador encontra-se um detector multiplicador de tipo channeltron (5).

As medidas devem ser feitas em ultra alto vácuo para permitir que os elétrons se desloquem da superfície da amostra até o detector sem se chocarem com átomos de gás e para evitar a contaminação da superfície a ser analisada.

Os elétrons que abandonam a amostra dificilmente saem sem interagir, a distância característica de escape (livre caminho médio) varia entre 0,3 e 5nm. Então, são observadas apenas as primeiras camadas atômicas.[91]

A elevação do fundo é um problema para análise quantitativa do espectro e sua remoção deve ser realizada com cuidado. Um dos métodos mais utilizados para subtrair o fundo do espectro é o método de Shirley, que consiste em selecionar uma região do espectro cujo começo e fim não apresente picos. De forma iterativa é gerada uma curva proporcional à integral da região considerada, para cada valor de energia. Finalmente o espectro medido é subtraído dessa curva sendo o fundo removido.[92]

Neste trabalho, os espectros foram adquiridos através de um sistema para XPS/UPS composto de uma câmara de alto vácuo, analisador de energia de elétrons VG Microtech modelo CLAM II, uma fonte de raios X VG Microtech modelo XR3E2 “dual anode” de 300W da qual foi utilizada a linha $K\alpha$ do Al ($E = 1486,6$ eV) e uma lâmpada de He de ultravioleta. Tal sistema pertence ao nosso grupo e está localizado no Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas no DFA do IFGW.

3.3.2. Microscopia Eletrônica

A microscopia eletrônica de varredura é um método de análise baseada em imagens microscópicas com grande definição e aumento, que possibilita verificar o aspecto da microestrutura do material e também a espessura da camada superficial formada no material pela nitrocarburização. A microscopia eletrônica faz uso de um feixe focalizado de elétrons de alta energia que varre uma área da amostra. Nessa varredura, os elétrons do feixe interagem com a superfície da amostra, causando a produção de elétrons secundários ou sendo retro-espalhados pela amostra. As imagens são formadas

a partir da coleta desses elétrons secundários e/ou retro-espalhados, que são coletados por detectores fixos.[93] A informação colhida pelos detectores é depois armazenada na forma de imagem. Desta forma, um microscópio eletrônico de varredura fornece imagens precisas das amostras, com aumento de até 300.000 vezes, possibilitando uma análise mais detalhada que a microscopia ótica, dos compostos e das fases formadas na superfície pela nitrocarburização a plasma.

3.3.3. Difração de Raios X

A difração de raios X permite estudar e caracterizar a estrutura cristalina dos materiais.

Os raios X são gerados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada em um sólido. O método mais utilizado para produzir raios X é fazendo com que um elétron, gerado no catodo de um tubo catódico, colida com um alvo metálico (anodo). Quando esse elétron colide no material, arranca outro elétron, da camada K , que é liberado na forma de um fotoelétron, deixando uma vacância nessa camada. Para ocupar o espaço deixado por esse elétron, outro elétron de uma camada mais externa passa à camada K , liberando energia na forma de um fóton de raio X. Esses fótons podem ser direcionados e colimados, formando um feixe de raios X.

Se incidirmos esse feixe em ângulos variáveis em um sólido cristalino e colocarmos essas intensidades em função do ângulo de espalhamento, iremos obter um gráfico chamado difratograma que, analisado através da lei de Bragg fornecerá a distância entre os planos cristalinos do cristal. Com um comprimento de onda conhecido e determinando-se os ângulos de reflexão, é possível estabelecer a estrutura e as dimensões da rede cristalina. Para cada tipo de cristal, existe um único padrão de difração correspondente. Dessa forma, é possível determinar entre outros, a posição dos elementos no sólido através da comparação entre padrões de difração bem conhecidos.[94]

A teoria básica que define o estudo de materiais cristalinos por difração de raios X baseia-se no fato de que as distribuições espaciais dos elétrons no material definem diferentes planos atômicos. Estes planos espalham os raios X, pela sua natureza ondulatória causando interferência construtiva e destrutiva. A ocorrência desses máximos e mínimos é regida pela lei de Bragg, que pode ser deduzida da seguinte maneira: consideremos que os planos atômicos de um material estejam separados por

uma distância “ d ” e que sobre estes planos incida um feixe de raios X, de comprimento de onda λ , fazendo um ângulo θ com a superfície da amostra, como ilustrado na Figura 16:.

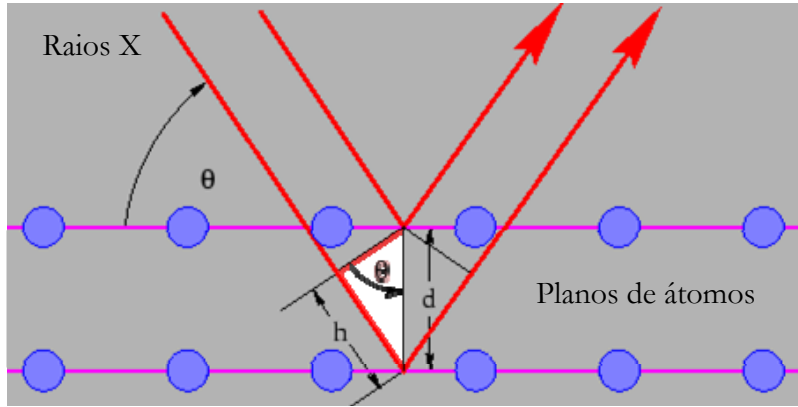


Figura 16: Esquematização geométrica da lei de Bragg

Parte do feixe incidente é refletido pelo primeiro daqueles planos, enquanto o restante penetra na estrutura e é refletido pelos planos sucessivos. Da Figura 16:, vemos que os caminhos óticos percorridos pelos raios X incidentes são diferentes. A diferença de caminho percorrido é igual a $2d\sin\theta$ e essa diferença de percurso gera uma diferença de fase entre as ondas refletidas, que determina a condição de interferência construtiva ou destrutiva. Quando a diferença de caminho for igual a um múltiplo inteiro de comprimento de onda, a interferência será construtiva e a intensidade do feixe difratado é máxima. Assim, a condição para ocorrência de interferência construtiva é dada pela lei de Bragg.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (03)$$

Isto implica que o padrão de difração de raios X mostrará picos somente para valores iguais a

$$\theta = \arcsen (n\lambda / 2d) \quad (04)$$

Os instrumentos tradicionais de medida são os chamados difratômetros (método do pó). Um esquema representativo de um difratômetro é apresentado na Figura 17:. No difratômetro tradicional os raios X são gerados dentro de um tubo de raios X. Dentro do tubo existe um filamento (F) de tungstênio e um alvo metálico (A). Os tubos mais utilizados o cobre como material alvo. O filamento é aquecido e uma diferença de potencial acelera os elétrons do filamento contra o alvo metálico. A colisão dos elétrons no alvo resulta em produção de raios X, característicos do alvo metálico. Os raios X saem do tubo e são colimados por fendas (D) e atingem a amostra (C). Os raios difratados são captados por fendas (D') e atingem o detector (I) conectado a um circuito com uma fonte de alimentação (B) e um galvanômetro (G).

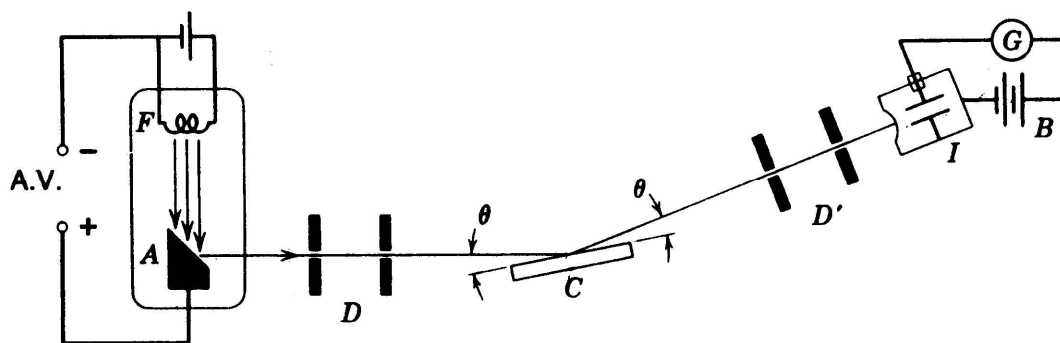


Figura 17: Esquema de um difratômetro.[94]

O feixe de raios X é difratado e a captação do feixe difratado é feita por meio de um detector, segundo um arranjo geométrico conhecido como a geometria Bragg-Brentano, que relaciona a intensidade medida no detector com a variação do ângulo 2θ . [94]

O feixe difratado é normalmente expresso através de picos que se destacam do background (ou linha de base), registrados num espectro de intensidade versus o ângulo 2θ (ou d), constituindo o padrão difratométrico ou difratograma. As intensidades obtidas em função dos ângulos 2θ , são representadas através de picos nos difratogramas, e correspondem à difração do feixe incidente por um determinado conjunto de planos do cristal, que possuem mesma distância interplanar, cada qual com índices de Miller hkl (reflexões hkl). O padrão difratométrico representa uma coleção de perfis de reflexões (difrações) individuais (ou picos difratados), cada qual com sua altura, área integrada, posição angular, largura e caudas que decaem gradualmente à medida que se distanciam da posição de

altura máxima do pico. As informações obtidas de cada pico são a intensidade, a posição angular (2θ) ou distância interplanar (d) e o perfil. Cada composto cristalino apresenta um padrão difratométrico característico, permitindo sua identificação através das posições angulares e intensidades relativas dos picos difratados.[94]

Com a difração de raios X é possível analisar camadas superficiais fazendo uso da incidência rasante. Neste tipo de medida, o feixe de raios X atinge a superfície da amostra em ângulos rasos que podem variar de 1 a 10 graus, fazendo com que a penetração do feixe seja menos profunda. A difração ocorre numa região mais próxima da superfície, permitindo obter difratogramas que fornecem informações sobre os compostos na superfície do material.[94]

Para medidas em filmes finos ou quando se deseja fazer medidas da superfície de um material, é utilizada a difração de raios X de incidência rasante e seu princípio básico é ilustrado na Figura 18:.[94]

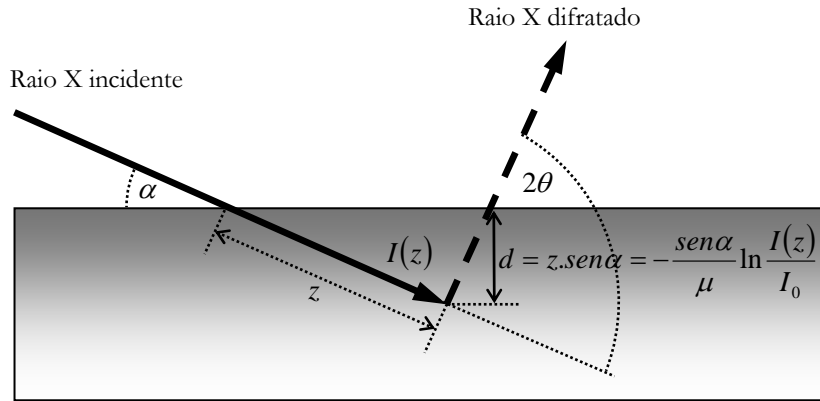


Figura 18: Geometria rasante num experimento de difração de raios X. A intensidade I_0 dos raios X incidentes é reduzida para $I(z)$ após atravessar uma distância z dentro do material.

O ângulo α entre o feixe de raios X incidente e a superfície da amostra é fixo, enquanto o ângulo de varredura do detector varia em 2θ . Com simples análises geométricas, e utilizando-se a equação 05, é possível calcular a profundidade de penetração d para um dado ângulo de incidência para qualquer material.

$$I(z) = I_0 \exp(-\mu z) \quad (05)$$

A intensidade de um feixe de raios X atravessando um sólido decresce exponencialmente com a profundidade x de penetração, de acordo com a lei descrita pela equação 05. Na equação, μ depende da natureza do material e em geral da energia dos raios X. O coeficiente de absorção linear μ para a radiação $K\alpha$ do Cobre é tabelada para a maioria dos elementos da Tabela Periódica.[94]

3.3.4. O Método de Rietveld para a determinação da estrutura cristalina:

O método de Rietveld[95], que tem por base a simulação do perfil difratométrico a partir das estruturas das fases componentes de uma amostra, permite que muitas informações possam ser extraídas dos difratogramas. Analisando todo o padrão difratométrico e utilizando as intensidades individuais de cada passo angular, o método permite o refinamento do ajuste de estruturas cristalinas complexas, sendo posteriormente aplicado ao fornecimento de dados quantitativos com precisão reconhecida. Ao contrário dos outros métodos baseados na integração da intensidade de picos característicos de fases, o método desenvolvido por Rietveld se baseia na simulação de todo o difratograma. O procedimento permite refinar não só os parâmetros geométricos das fases presentes (parâmetros de célula e de perfil), mas também considera as características cristalográficas.

A maneira encontrada por Rietveld para quantificações é por comparação do espectro real de uma amostra com espectros teóricos simulados a partir de misturas hipotéticas das fases. A comparação é feita ponto a ponto e as diferenças encontradas em cada ponto são ajustadas pelo método dos mínimos quadrados. Para poder aplicar este método é necessário conhecer a estrutura das fases componentes da mistura com um bom grau de aproximação e possuir dados difratométricos de boa qualidade. O método de mínimos quadrados é utilizado para o refinamento de parâmetros de célula unitária e vários outros processos que envolvem muitas variáveis. A quantificação é feita calculando-se a área abaixo da curva referente a cada fase ajustada.

Durante o refinamento pelo método de Rietveld, um conjunto de parâmetros variáveis é calculado e refinado em relação aos dados digitalizados do difratograma.[96] Os referidos parâmetros são:

- a) Fator de escala:** corresponde à correção de proporcionalidade entre o padrão difratométrico calculado e o observado;
- b) Linha de base (background):** é corrigida a partir de dados coletados no próprio difratograma e da interpolação entre estes pontos. É importante conhecer o comporta-

mento da linha do background, já que esta fornece informações a respeito da presença de fases amorfas na amostra e pode ser incluída em uma rotina de quantificação das fases envolvidas; **c) Perfil de pico:** conjunto de funções analíticas em que se modelam efeitos relacionados ao perfil. Algumas equações analíticas são propostas para corrigir estes efeitos, como o caso da equação Gaussiana, Lorentziana e a equação que corrige a assimetria; **d) Parâmetros de célula:** os parâmetros de célula podem ser corrigidos pela Lei de Bragg ($n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$), onde o espaçamento “ d ” está relacionado aos índices de Miller e, portanto, aos parâmetros de célula (a , b , c , α , β , γ). A indexação dos picos é feita levando-se em conta os parâmetros da célula e a intensidade calculada, o que mostra certa vantagem em relação a técnicas convencionais, pois todos os parâmetros que influenciam na discrepância dos valores de “ d ”, são manipulados conjuntamente com os das intensidades; **e) Fator de estrutura:** os parâmetros variáveis deste fator são: posições atômicas, fatores de temperatura isotrópicos ou anisotrópicos e o número de ocupação; **f) Deslocamento:** parâmetros de correção dos deslocamentos devido à fuga do ponto focal da óptica do difratômetro; **g) Orientação preferencial:** correção de problemas gerados na preparação de amostra. Trabalhos da literatura mostram que a redução computacional da orientação preferencial tem eficiência limitada, daí a preocupação em controlar este efeito durante a preparação da amostra.

A qualidade do refinamento é verificada através de indicadores estatísticos numéricos, que são utilizados durante o processo iterativo (cálculos) e após o término deste, para verificar se o refinamento está se procedendo de modo satisfatório. Do ponto de vista matemático, R_{wp} é um dos índices que melhor reflete o progresso do refinamento. Outro índice utilizado é o “goodness-of-fit” (S) deve ser equivalente a 1,0 em um refinamento perfeito. Na prática valores inferiores a cinco refletem um refinamento otimizado[97]. A descrição detalhada de todos os índices envolvidos no processo pode ser encontrada em diversos trabalhos.[98,99] Um guia de refinamento pelo método de Rietveld (“Rietveld refinement guidelines”) foi elaborado, no qual são apresentadas as contribuições de cada um dos parâmetros de refinamento. O trabalho apresenta graficamente características das diferenças entre o padrão calculado e o padrão observado, permitindo através de análise visual identificar o tipo de parâmetro mais importante para cada etapa de refinamento. Na referência é possível verificar alguns exemplos de características dos espectros gerados em função de fatores físicos, instrumentais ou de preparação de amostra[100].

3.3.5. Medidas de Dureza

A determinação da dureza é realizada medindo-se a área de uma marca formada na superfície do material sob análise quando uma ponta é pressionada com determinada força (carga). A ponta é dirigida para a superfície e introduzida para dentro desta até uma profundidade ou carga específica. A medida de área pode ser feita depois que a ponta for retirada ou enquanto ela ainda estiver parcialmente inserida dentro do sólido, dependendo da técnica utilizada. A relação entre a área determinada e a força aplicada é a medida de dureza para a técnica em questão. Dependendo da técnica de medida da área e do formato da ponta utilizada, são diferenciadas diversas técnicas de medida de dureza. Para medidas que precisem de resolução espacial ou medidas superficiais, as pontas mais utilizadas são do tipo Berkovich ou Vickers. Essas pontas têm formato piramidal e são constituídas de diamante. A diferença entre elas é o número de faces, 3 ou 4, e o ângulo entre o eixo da pirâmide e o plano de cada face, 65,3° e 68°, para as pontas Berkovich e Vickers, respectivamente. O contato mecânico entre a ponta e a superfície gera distorções elásticas e plásticas na superfície indentada. Para uma dada profundidade de penetração da ponta, deve-se observar sempre uma zona deformada plasticamente, nas proximidades da ponta, que contém a informação de dureza, e uma zona de deformação elástica, que deve se recuperar totalmente quando a ponta for retirada. A fronteira entre a região elástica e plástica deve ser respeitada quando várias medidas próximas forem executadas.

3.3.5.1. *Microdureza Vickers (HV)*

O ensaio de microdureza Vickers baseia-se na impressão produzida por uma ponta de diamante em forma de pirâmide (base quadrada e ângulo de 136° entre suas faces), quando a mesma é pressionada contra o material a ser medido, com uma determinada força por um período de tempo. Podem ser aplicadas forças de diversas intensidades, variando de 1gf a 1000gf, com tempo de aplicação de 1 a 60 segundos. A dureza Vickers é obtida medindo-se as diagonais produzidas pela ponta, através da expressão:[101]

$$HV = \frac{2 F(\text{sen } \alpha / 2)}{d^2} = 1,854 \frac{F}{d^2} \quad (06)$$

onde F é a carga aplicada; d é a média das diagonais da indentação; α é ângulo de 136° entre as faces do penetrador. Neste trabalho, os ensaios de microdureza foram realizados sobre a superfície e ao longo do perfil da camada, utilizando-se um microdurômetro Shimadzu, equipado com um indentedor Vickers e cargas de 10 a 1000gf. A carga utilizada no ensaio de todas as amostras foi de 10gf com tempo de aplicação da carga de 30s. O procedimento adotado para cada profundidade está de acordo com a norma JIS G0562, conforme mostra a Figura 19:[102] Esta norma também foi utilizada como guia nas medidas das profundidades da camada de difusão e da camada de compostos.

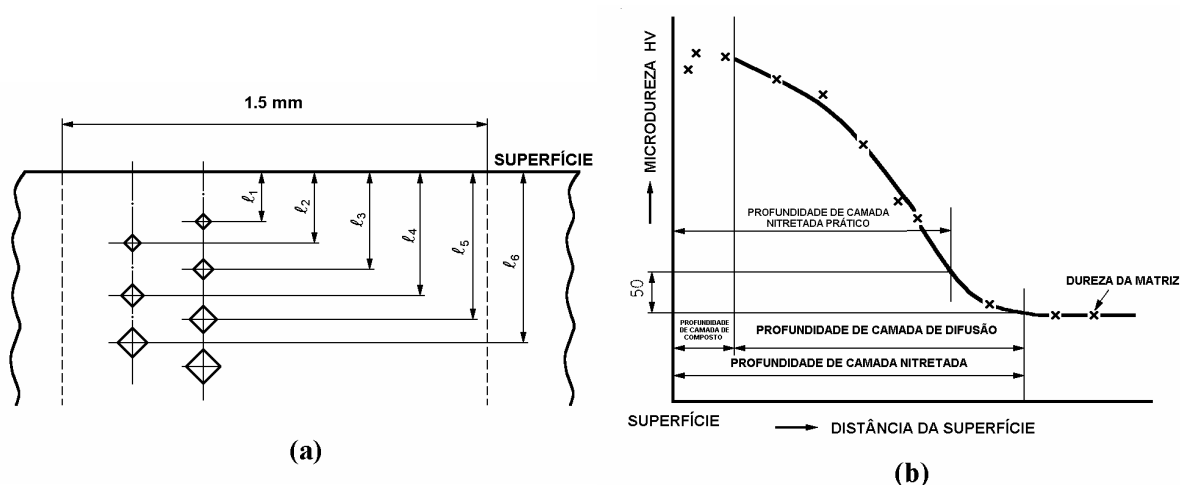


Figura 19: (a) Disposição das indentações, para obtenção do perfil de microdureza, nas amostras nitretadas; (b) curva de microdureza (HV) em função da profundidade da camada[102].

3.3.5.2. Medidas de dureza em escala nanométrica

Diferentemente de medidas em escala micrométrica, em que a indentação pode ser observada num microscópio óptico facilmente, medidas em escala nanométrica requerem mais instrumentação e uma análise muito cautelosa do significado da medida. Inicialmente, nas medidas em escala nanométrica, não é possível determinar a área da indentação de maneira óptica. Nesse caso, a posição da própria ponta é utilizada para conhecer-se a área da indentação. Além disso, em nanoindentação,

modelos específicos foram desenvolvidos para analisar o processo de indentação e calcular os valores da dureza. As medidas de indentação em escala nanométrica são realizadas em instrumentos dotados de acurado controle da posição e da força aplicada pela ponta. Nesses instrumentos, a medida resultante de uma indentação é uma curva de carga e descarga da ponta sobre a superfície, como mostrando no esquema da Figura 21:. Essa curva mostra como é preciso aumentar a força aplicada para atingir a profundidade desejada. A forma exata dessa curva é dada pela relação profundidade/área da ponta utilizada. Durante a descarga, é possível observar a força que a amostra ainda aplica sobre a ponta até que ambas se desencostem. Na segunda parte da curva observa-se também o caráter plástico da indentação na deformação residual depois que a carga é retirada. Na Figura 20:, as distâncias marcadas indicam: h , profundidade máxima alcançada; h_c , profundidade de contato; h_p , profundidade rebaixada da superfície pela indentação; e h_s , profundidade da deformação plástica. Numa situação de medida, o valor de h_c não é conhecido até o final da indentação, quando ele pode ser extrapolado pelo comportamento elástico do início da curva de descarga. A Figura 21: apresenta uma curva de indentação para uma amostra de aço AISI-H13 como recebida. A ponta deixa a amostra ainda 0,68 μm dentro do plano da superfície, caracterizando o comportamento plástico.

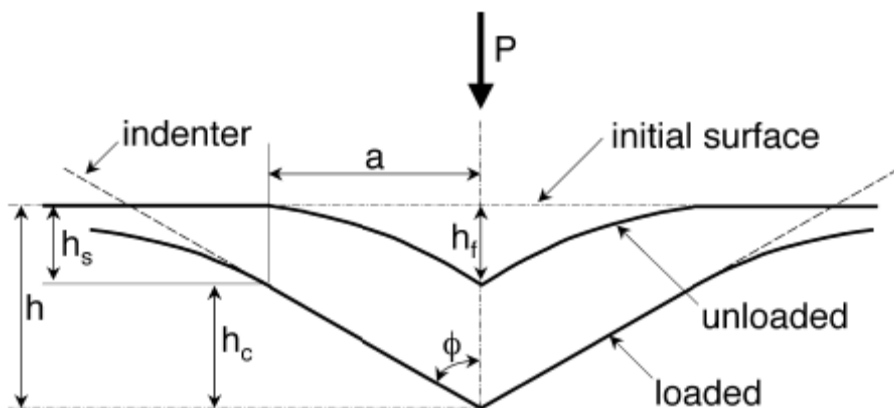


Figura 20: Esquema do perfil da indentação feita pela ponta quando aplicada e depois retirada à força (carga). O esquema mostra os parâmetros geométricos utilizados nos cálculos.[104]

O valor da dureza, nas técnicas de nanoindentação, é calculado a partir de curvas como a da Figura 21: utilizando um modelo de interação ponta-superfície e de calibração do equipamento,

incluindo a função área da ponta. Essa função tem importância fundamental, pois relaciona a área de contato entre a ponta e a superfície com a profundidade. O modelo mais utilizado atualmente é um refinamento da técnica de Doerner e Nix desenvolvido por Oliver e Pharr [103,104]. Nesse modelo a dureza é definida como:

$$H = \frac{P}{24,5h_p^2} \quad (07)$$

Em que P é a carga aplicada em Newtons e h_p é a profundidade de contato extrapolada da curva de descarga em metros. A dureza determinada por essa técnica é dada em unidades de Pascal. Deve-se notar também que o fator 24,5 relaciona a profundidade com a área total de contato. Isso difere da definição usual de dureza Vickers, na qual se utiliza a área projetada.

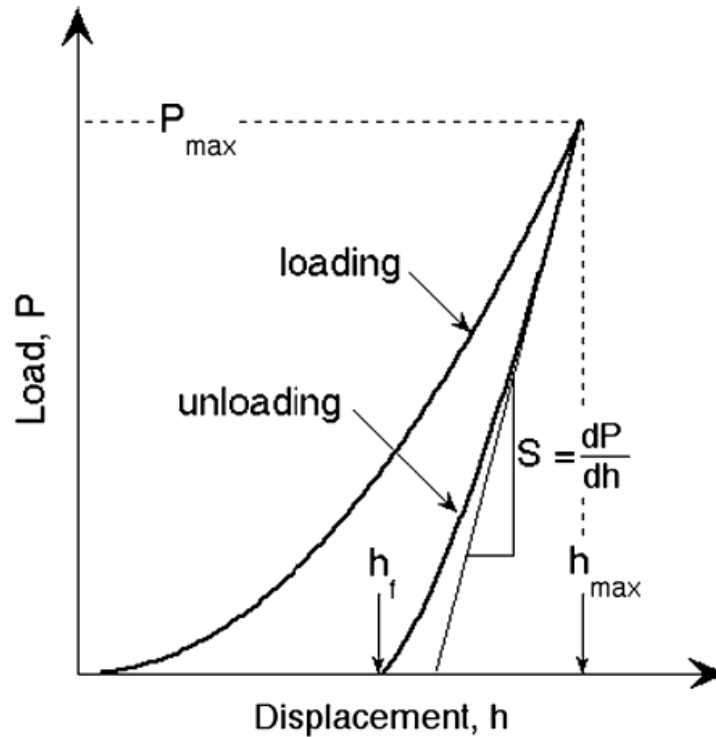


Figura 21: Curva de carga e descarga de uma amostra do aço AISI-H13 como recebido.

3.4. Fundamentos Básicos da Corrosão

A seguir são apresentadas as noções básicas sobre os fundamentos da corrosão. Serão abordados apenas os aspectos principais, dentro do âmbito deste trabalho. Informações complementares podem ser encontradas na literatura[105] e no apêndice.

A corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o meio, provoca alterações prejudiciais indesejáveis, tais como desgaste, variações químicas e estruturais, tornando o material inadequado para o uso.[105]

Os elementos metálicos são geralmente encontrados na natureza na forma de compostos estáveis, tais como sulfetos e óxidos.[106] A maioria dos metais é obtida a partir desses compostos, através do processo de metalurgia. A partir desse processo, os metais adquirem níveis energéticos superiores ao do composto que lhe deram origem, permanecendo termodinamicamente instáveis. Devido a essa instabilidade, eles têm uma tendência natural para sofrerem corrosão, devido a reações com o meio ambiente, de modo a atingir seu estado estável pela formação do composto metálico original. Por exemplo, o ferro ocorre na natureza sob a forma de óxidos estáveis, a partir dos quais, por redução térmica, se obtém o ferro elementar. Mas, como este é termodinamicamente instável, tende a voltar espontaneamente para sua condição de maior estabilidade, oxidando-se e conseqüentemente sofrendo destruição. Nos metais, os elétrons das camadas de valência são fracamente ligados ao núcleo e podem ser facilmente removidos, favorecendo a reação com íons do meio ambiente. Portanto, esta é a causa básica da corrosão, isto é, a tendência espontânea que os metais apresentam, para retornar ao seu estado estável.

Os metais possuem diferentes tendências de sofrerem corrosão e essa tendência é medida pelo valor do potencial eletroquímico do elemento, que é medido em volts e reflete sua facilidade em receber ou doar elétrons.

3.4.1. Processo eletroquímico

Os processos de corrosão ocorrem na superfície de separação entre o metal e o meio corrosivo, através de diferentes mecanismos de acordo com esse meio. Um dos mecanismos é o eletroquímico onde ocorrem reações com transferência de elétrons através da interface entre o metal e o meio. Outro processo é o químico onde as reações ocorrem diretamente entre o material e meio corrosivo sem a transferência de elétrons, geralmente em temperaturas elevadas.[107] No presente estudo será dada ênfase na descrição do processo eletroquímico.

Em materiais metálicos, a corrosão eletroquímica por reação com o meio ambiente dá origem a uma transformação química, que é ocasionada por um fluxo de elétrons.[105] Esse fluxo de elétrons ocorre devido a uma diferença de potencial entre o metal e a solução em que está imerso. Evidentemente, as reações só poderão ocorrer se existir na solução um receptor de elétrons, que irá então sofrer redução. Ainda assim, para ocorrer transferência de cargas num processo de corrosão, é necessário um circuito elétrico completo, como mostra a Figura 22:.

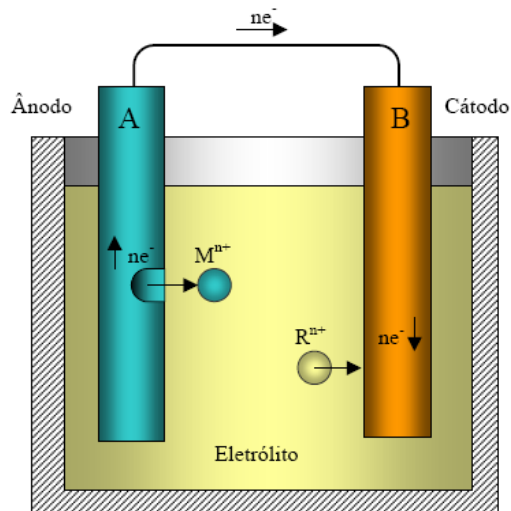


Figura 22: Ilustração de dois metais A e B imersos em uma solução eletrolítica, constituindo uma pilha eletroquímica.[51]

A Figura 22: apresenta uma célula de corrosão eletroquímica comumente chamada de “pilha de corrosão” e é composta por quatro componentes básicos:

- 1) Anodo: é o eletrodo onde ocorre a oxidação liberando íons positivos para o eletrólito e elétrons para o circuito elétrico.
- 2) Eletrólito: é o meio condutor onde ocorre a difusão de íons.
- 3) Catodo: é o eletrodo onde ocorre a redução e onde ocorre a recepção de elétrons dos íons da solução.
- 4) Circuito elétrico: ligação metálica entre o anodo e o catodo, por onde escoam os elétrons, no sentido ânodo-cátodo.

Nessa ilustração, temos R^{n+} representa uma espécie iônica contida na solução, M^{n+} representa um íon do metal “A” diluído no eletrólito e ne^- representa os elétrons livres liberados no metal.

O processo eletroquímico de corrosão pode ser decomposto em três etapas principais: (a) Processo anódico: passagem dos íons para a solução; (b) Deslocamento de elétrons e íons: observa-se a transferência dos elétrons das regiões anódicas para as catódicas pelo circuito metálico e uma difusão de ânions e cátions na solução; (c) Processo catódico: recepção de elétrons, na área catódica, pelos íons ou moléculas existentes na solução. Os processos anódicos e catódicos são rigorosamente equivalentes. A passagem de um íon para a solução no anodo é acompanhada da descarga simultânea de outro íon no catodo, não se produzindo acúmulo de eletricidade. [105,107,108, 109,150]

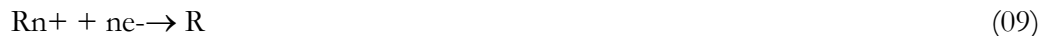
Durante a corrosão ocorrem simultaneamente dois tipos de reações denominadas, respectivamente, de reações anódicas e reações catódicas:

A reação anódica consiste na oxidação (corrosão) do metal, devido à liberação de íons metálicos M^{n+} para o meio aquoso (eletrólito), segundo a equação:



onde M representa um átomo metálico do retículo cristalino do ânodo, M^{n+} representa um íon do metal diluído no eletrólito e ne^- representa os elétrons livres liberados no metal.

A reação catódica consiste na redução de íons contidos no eletrólito, na superfície catódica, segundo a equação:



onde Rn^{+} representa uma espécie iônica contida na solução e R à espécie reduzida.

3.4.2. Curvas de Polarização

A mudança no valor do potencial de um eletrodo pela polarização provoca uma mudança no ponto de equilíbrio de um sistema de corrosão, fazendo com que o potencial anódico se desloque no sentido catódico e vice-versa.

A determinação experimental da curva de polarização de certo material, num dado eletrólito, pode ser feita por dois métodos distintos.

Método Galvanostático: É caracterizado pelo fato de ter como variável de controle a intensidade da corrente que circula no sistema, a qual é variada por meio de uma resistência.

Método Potenciostático: Este método é caracterizado pelo fato de ter como variável de controle o potencial. Para variar o potencial aplicado ao corpo de prova em estudo é necessário um potenciostato.

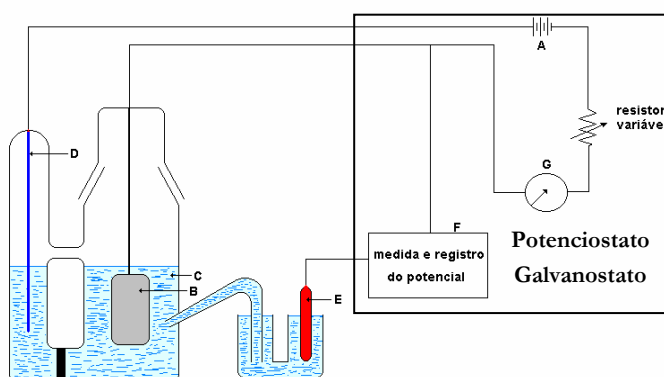


Figura 23: Esquema do aparato usado para determinar curvas de polarização para metais em solução eletrolítica.[110]

Por meio de um potenciostato, o potencial do metal pode ser variado no sentido anódico ou no catódico, em relação a um eletrodo de referência. Para cada valor do potencial imposto, o sistema demanda certa corrente que é suprida pelo próprio potenciostato.

Atualmente os aparelhos usados para se obter a curva de polarização possuem os dois sistemas de medida. Um esquema do aparato utilizado para obter a curva de polarização, é mostrado na Figura 23. O sistema é composto por uma fonte de tensão(A); amostra(B); solução eletrolítica(C); contra-eletrodo(D); eletrodo de referência(E); voltímetro de alta impedância(F) e amperímetro(G).

3.4.3. Ensaios potenciodinâmicos

Por este ensaio é possível avaliar as propriedades eletroquímicas da amostra frente a uma determinada solução de trabalho pela observação do comportamento da densidade decorrente com a polarização do eletrodo de trabalho E_T .

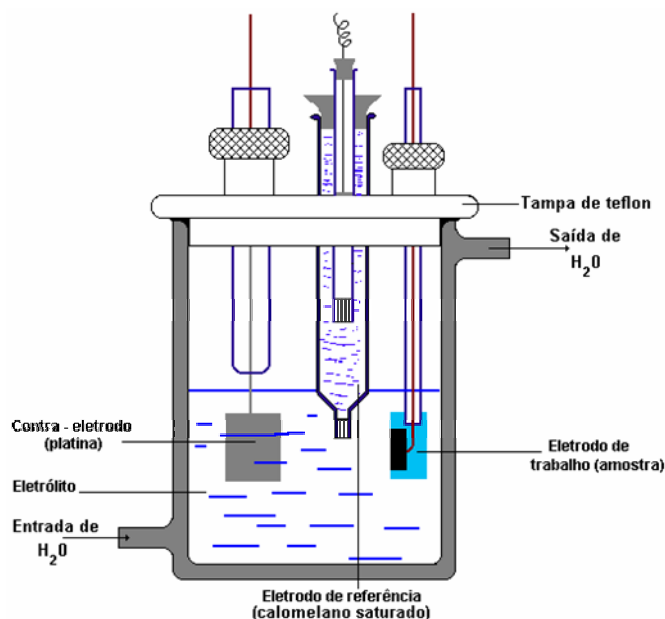


Figura 24: Esquema da célula de corrosão utilizada nos ensaios.[110]

Para este ensaio utiliza-se uma célula de três eletrodos. A montagem desta célula, representada esquematicamente na Figura 24, consiste em um eletrodo de trabalho “Et” (amostra a ser analisada), um contra-eletrodo de platina “CE”, e um eletrodo de referência de calomelano “ER”. Para reduzir ao mínimo a queda ôhmica da solução, utiliza-se o ER dentro de um capilar de Luggin.

O fornecimento e controle do potencial de polarização são feitos através de um multi-potenciostato VMP acoplado a um computador, que permitir controlar a varredura de potencial em velocidades preestabelecidas e também, registrar os resultados, plotando-se uma curva $E \times I$ durante o processo. A montagem desta célula é representada esquematicamente na Figura 25. Na Figura estão descritos os elementos que compõe o aparato experimental: 1- Contra-eletrodo de platina, 2- Eletrodo de trabalho, 3- Eletrodo de referência, 4- Eletrólito, 5- Potenciostato/Galvanostato, 6- Microcomputador, 7- Impressora, 8- Bomba termostatica, 9- célula de corrosão

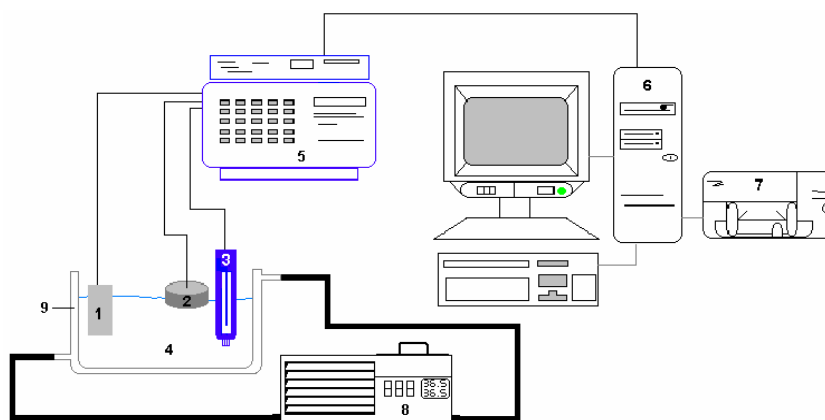


Figura 25: Esquema do aparato usado nos ensaios de corrosão. [110]

O potenciostato é constituído de uma fonte de tensão, um voltímetro de alta impedância e um amperímetro. O processo de medida tem início quando a fonte de tensão estabelece um potencial que é aplicado à superfície da amostra sendo medido no meio de interesse, por intermédio do uso de um contra-eletrodo inerte. O fluxo de elétrons fornecido pela bateria através do contra-eletrodo causa mudança no potencial do metal que antes exibía valor referente ao circuito aberto quando não existia fluxo de corrente. O potencial da amostra versus o potencial do eletrodo de referência é determinado pelo voltímetro de alta impedância e a corrente fluindo pelo sistema é medida pelo um amperímetro. O resultado é uma curva de polarização do potencial da amostra versus a corrente aplicada.

Para realizar as medidas de corrosão, é necessário embutir a amostra junto com um fio condutor e um tubo de vidro, formando o eletrodo de trabalho, esquematizado na Figura 26:. Neste dispositivo foram utilizados os seguintes materiais: Tubo de PVC $\frac{3}{4}$ de polegada para o molde da resina; resina de embutimento; prata condutora (solda prata) para o contato entre o fio de cobre e as amostras; amostras da liga metálica; tubos capilares de vidro para servir como duto e isolamento para o fio de cobre; fio de cobre. Com o eletrodo pronto, a região frontal da amostra (superfície nitrocarburiada) é a única que fica exposta ao meio corrosivo.

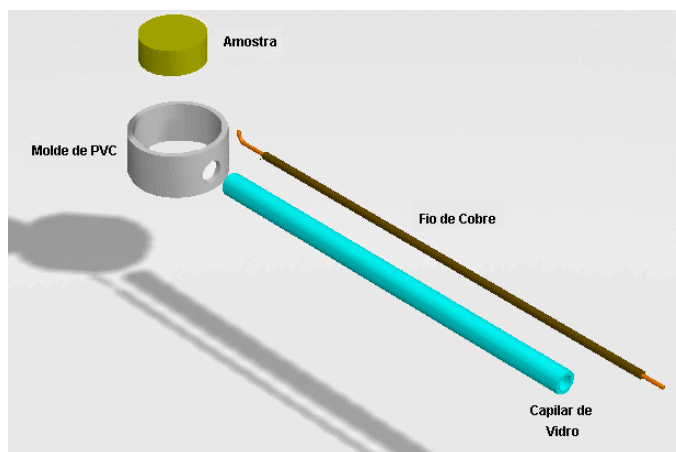


Figura 26: Esquema dos componentes do eletrodo de trabalho. [110]

Pela técnica de polarização potenciodinâmica (ensaio de corrosão), é possível prever a formação da corrosão por pites nas amostras no meio em estudo. Partindo de um potencial estacionário E_{est} , faz-se uma varredura potenciodinâmica anódica (no sentido positivo) a uma velocidade de varredura constante v_p , até certo limite de potencial. Então o sentido da varredura é invertido para o sentido catódico de modo a retornar ao valor do potencial inicial.

A Figura 27: ilustra uma curva de polarização potenciodinâmica típica: Na curva da varredura anódica (linha contínua) observa-se inicialmente a polarização na zona ativa, caracterizada por um crescimento acentuado da densidade de corrente, mas, depois de alcançar certo valor de potencial aplicado, ocorre a passivação. Ao atingir um potencial muito elevado, ocorre a ruptura e a degradação do filme passivante. A curva, então, sofre um aumento abrupto da corrente caracterizando o fenômeno chamado de transpassivação. Juntamente com a transpassivação pode aparecer um ataque localizado (formação de pites) e o potencial no qual inicia esse ataque pode ser definido como sendo

o potencial de pites (E_{pit}). Quando pites ocorrem na varredura anódica (sentido inicial), a varredura reversa pode traçar um “loop” de histerese. O potencial correspondente ao ponto no qual a curva da varredura reversa cruza a curva da varredura anódica fechando o “loop” é chamado de potencial de proteção (E_{prot}). Em geral quanto maior o valor de E_{pit} , menor é a tendência de o material sofrer ataque por pites. [111]

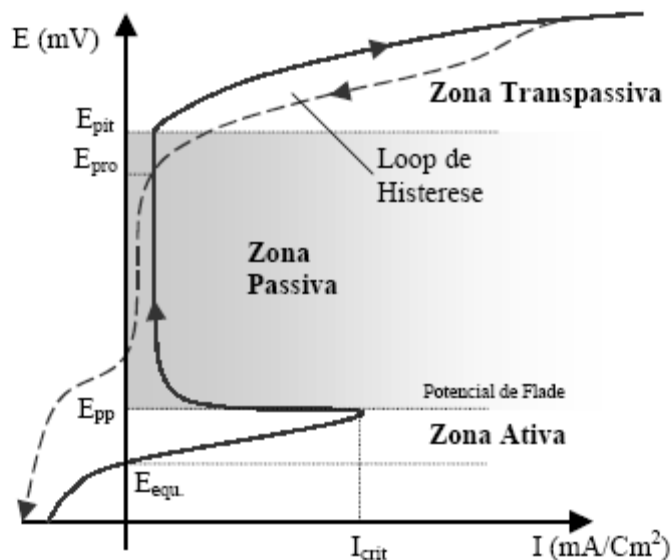


Figura 27: Diagrama esquemático de uma curva potenciodinâmica reversa.[51]

3.4.4. Soluções eletrolíticas utilizadas

O comportamento de um determinado material face à corrosão depende do meio e das condições de exposição. Em geral, ao se realizar um ensaio de corrosão procura-se utilizar soluções eletrolíticas que reproduzam o meio no qual o material será utilizado, normalmente usando condições extremas de agressividade. É importante que se atente à reprodutibilidade dos ensaios, exercendo rigoroso controle na preparação e manipulação das soluções. Fatores como concentração de reagentes e contaminantes, pH da solução, temperatura de trabalho, entre outros, devem ser monitorados e registrados. Para os ensaios eletroquímicos deste trabalho, foi utilizada uma solução aquosa de $NaCl$ a 3,0% em volume com pH neutro. O uso desta solução tem por objetivo simular o comportamento

das amostra da liga metálica nitrocarburizada em um ambiente de alta agressividade devido à presença de íons cloreto.

4. EXPERIMENTOS

Nas seções seguintes, são apresentados os experimentos realizados onde foram analisados, o efeito do carbono (seção 4.1), temperatura (seção 4.2) e o tempo de nitrocarburização (seção 4.3), nas propriedades da camada nitretada. Na seção 4.4, serão analisadas as propriedades finais do material nitretado e oxidado com plasma pulsado.

4.1. Nitrocarburização a Plasma da Liga Metálica AISI H13: Efeito da Adição de Carbono na Camada Nitretada.

4.1.1. Introdução

Neste capítulo são apresentados os resultados do estudo sistemático da influência do carbono na formação de uma camada homogênea de carbonitreto $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}(\text{C},\text{N})$ na superfície da liga metálica AISI H13. Experimentalmente, diferentes concentrações de carbono podem ser obtidas variando-se a concentração de CH_4 na mistura gasosa usada para gerar o plasma (CH_4 , H_2 , N_2). As alterações no ambiente químico, bem como a composição e a concentração dos elementos na superfície tratada, foram estimadas por espectroscopia de elétrons foto-emitidos (XPS) e correlacionados com a dureza superficial da camada modificada. A morfologia e a espessura da camada foram medidas por microscopia eletrônica de varredura e a estrutura cristalina foi determinada por difração de raios X. Também são apresentados resultados relacionados com a resistência à corrosão (polarização potenciodinâmica) em solução de NaCl em amostras obtidas com diferentes conteúdos de carbono.

4.1.2. Detalhes experimentais

As amostras da liga metálica AISI H13, de 20x10x2 mm, foram obtidas comercialmente (martensítico, temperado e revenido). A composição química foi verificada por XPS para conferir se o

mesmo estava de acordo com os padrões estabelecidos.[76] A Tabela 1: apresenta os resultados da análise química do material base, em comparação com o padrão.

Tabela 1: Concentração dos principais elementos da liga estudada (wt.%).[76]

	C	Cr	Mo	V	Si	Mn
padrão	0,4	5,2	1,5	1,0	1,0	0,35
Analisado	0,5	5,1	1,4	0,9	1,0	0,4

Antes do tratamento de nitrocarburização, as amostras foram lixadas e polidas com pasta de diamante ($1\mu\text{m}$) e limpas em banho de acetona no ultra-som. Concluído este processo, as peças são introduzidas no reator e em seguida é produzido o vácuo para minimizar o efeito da oxidação atmosférica sobre a superfície.

A etapa seguinte consiste na limpeza superficial das amostras com um plasma de argônio e hidrogênio durante o aquecimento até a temperatura de trabalho. Esse procedimento é realizado para a eliminação de óxidos e espécies adsorvidas nas paredes da câmara e na superfície da amostra, através do bombardeamento iônico. Concluída a limpeza, a mistura gasosa de argônio e hidrogênio é substituída pela mistura carbonitretante, consistindo de nitrogênio (N_2), hidrogênio (H_2) e metano (CH_4), todos com pureza de 99,99%. Foram utilizadas diferentes proporções entre esses gases ($0\% \leq \phi \leq 4\%$, $[\text{CH}_4]/[\text{N}_2+\text{CH}_4+\text{H}_2]$). O fluxo total foi mantido constante a 0,35slm (*standard liters per minute*) e as diferentes misturas gasosas foram obtidas introduzindo o gás metano em diferentes proporções (0, 1, 2, 3, e 4%). O fluxo de gás total foi completado, adicionando N_2 e H_2 na razão de 90/10, ou seja, 90% N_2 e 10% H_2 . Para este trabalho optou-se por misturas ricas em nitrogênio (80 e 90%) com o objetivo de favorecer a formação da camada de compostos. A temperatura de tratamento foi de 570°C para todas as amostras desta série.

Tabela 2: Proporção de gases usados no plasma. Proporção referente ao fluxo total de 0,35 SLM “standard liters per minute”, mantido constante ao longo do experimento.

Amostra	$[\text{CH}_4]/[\text{N}_2+\text{CH}_4+\text{H}_2]$	$[\text{N}_2]/[\text{N}_2+\text{CH}_4+\text{H}_2]$	$[\text{H}_2]/[\text{N}_2+\text{CH}_4+\text{H}_2]$
H13CH4	4%	86.4%	9.6%
H13CH3	3%	87.3%	9.7%
H13CH2	2%	88.2%	9.8%
H13CH1	1%	89.1%	9.9%
H13CH0	0%	90%	10%

Neste experimento, foram preparadas séries de amostras, utilizando-se o equipamento descrito na seção 3.2, variando-se principalmente a composição do gás que compunha o plasma. A Tabela 2: mostra as proporções dos fluxos de gases usados na preparação das amostras.

Após o término do processo, as amostras foram submetidas a um resfriamento sob vácuo dentro da câmara de tratamento, até se atingir temperaturas baixas o suficiente para que a câmara pudesse ser aberta. Após o resfriamento, as amostras foram cortadas perpendicularmente, montadas em baquelite condutor, lixadas e polidas com sílica coloidal de $0,05\mu\text{m}$. A camada nitretada foi revelada por “etching” químico utilizando-se solução de “Nital” a 2% (2% ácido nítrico alcoólico).

As análises micro-estruturais foram feitas usando um microscópio eletrônico de varredura JEOL JMS-5900LV e as análises de difração de raios X (XRD) foram feitas usando um difratômetro Shimadzu XRD-6000. Foi empregado um monocromador de grafite e fonte de radiação $\text{Cu K}\alpha$ operando em 40kV e 40 mA. Os padrões de difração de incidência rasante (GID) foram obtidos com ângulos de incidência de 3 graus, com 2θ variando de 20° a 120° e intervalos de 0.02° por segundo. Para estudar o ambiente químico e calcular a concentração relativa de carbono e nitrogênio na superfície das amostras, foi utilizada a espectroscopia de elétrons foto-emitidos por raios-X (XPS). Os espectros foram obtidos sob ultra alto vácuo (pressão abaixo de 10^{-7} Pa), utilizando-se fótons de raios X ($h\nu = 1486,6\text{eV}$) emitidos por um alvo de Al (linha $\text{K}\alpha$). As energias de ligação foram referenciadas pela linha C 1s do carbono adventício a uma energia de 284,8 eV. Foi usado um analisador de elétrons VG-CLAM 2 com resolução total de $\sim 0,85\text{eV}$ (largura de linha mais o analisador). As amostras foram limpas utilizando bombardeamento de íons de argônio (energia cinética de 2 keV, pressão parcial de 2×10^{-5} Pa). O método de subtração de fundo de Shirley e uma rotina de mínimos quadrados foram aplicados na análise dos espectros.[92] As informações fornecidas por essa técnica são relativas às camadas atômicas mais externas da superfície do material ($\sim 0,5$ nm)[85]. Em todas as amostras nitrocarbonetadas, a dureza foi obtida usando-se um microdurômetro com indentador Vickers, modelo HMV da Shimadzu. Também foi utilizado um nano-indentador (Nano-Test 300) com uma ponta de diamante piramidal tipo Berkovich. As curvas de carga-descarga foram analisadas mediante o procedimento de Oliver-Pharr[103]. Para os testes de corrosão, foram preparados eletrodos com as amostras nitrocarbonetadas (6×3 mm² de área). Foi usado um fio de platina como contra-eletrodo e um eletrodo de calomel saturado (SCE) como eletrodo de referência. O eletrólito usado foi uma solução aquosa contendo 0,9% em volume de NaCl. Antes das medidas, o oxigênio da solução foi removido borbulhando-se nitrogênio puro durante uma hora antes de introduzirmos os

eletrodos. Para todos os testes eletroquímicos, foi usado um multi-potenciostato VMP gravando o potencial de circuito aberto por 30 minutos e em seguida as curvas de polarização potenciodinâmicas com varredura de 30mV/s em temperatura ambiente. A morfologia da superfície foi estudada antes e depois da corrosão usando-se um microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM-5800LV do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

4.1.3. Resultados:

4.1.3.1. *Microscopia Eletrônica de Varredura*

A Figura 28: mostra as micrografias obtidas com a microscopia eletrônica de varredura. As imagens mostram o perfil da superfície nitrocarburizada para o aço tratado com diferentes quantidades de CH₄ no plasma ($\phi = 0, 1, 2, 3$ e 4% de CH₄). Nas amostras tratadas com $\phi = 1, 2$, e 3%, as imagens revelam um aumento na profundidade da camada nitrocarburizada. Pode ser notada a presença de uma fina camada de compostos (1-7 μ m) localizada na parte mais externa da superfície, seguido pela presença de uma camada de difusão contendo carbono e nitrogênio. Para a amostra tratada com $\phi = 4\%$, ocorre uma súbita mudança, i.e., não se verifica a presença de camada de compostos e a profundidade da camada de difusão é reduzida. Também é possível verificar diferenças na microestrutura comparando-se com as amostras tratadas com menor quantidade de metano. Essa redução na espessura da camada está associada à quantidade excessiva de carbono no plasma. Isso se dá provavelmente devido ao fato do excesso de carbono reduzir o potencial de nitrogênio na superfície do material. Em outras palavras, o carbono excedente se acumula na superfície do material sem ter tempo para difundir mais profundamente, além de bloquear a penetração de nitrogênio no material.[7,11,113]

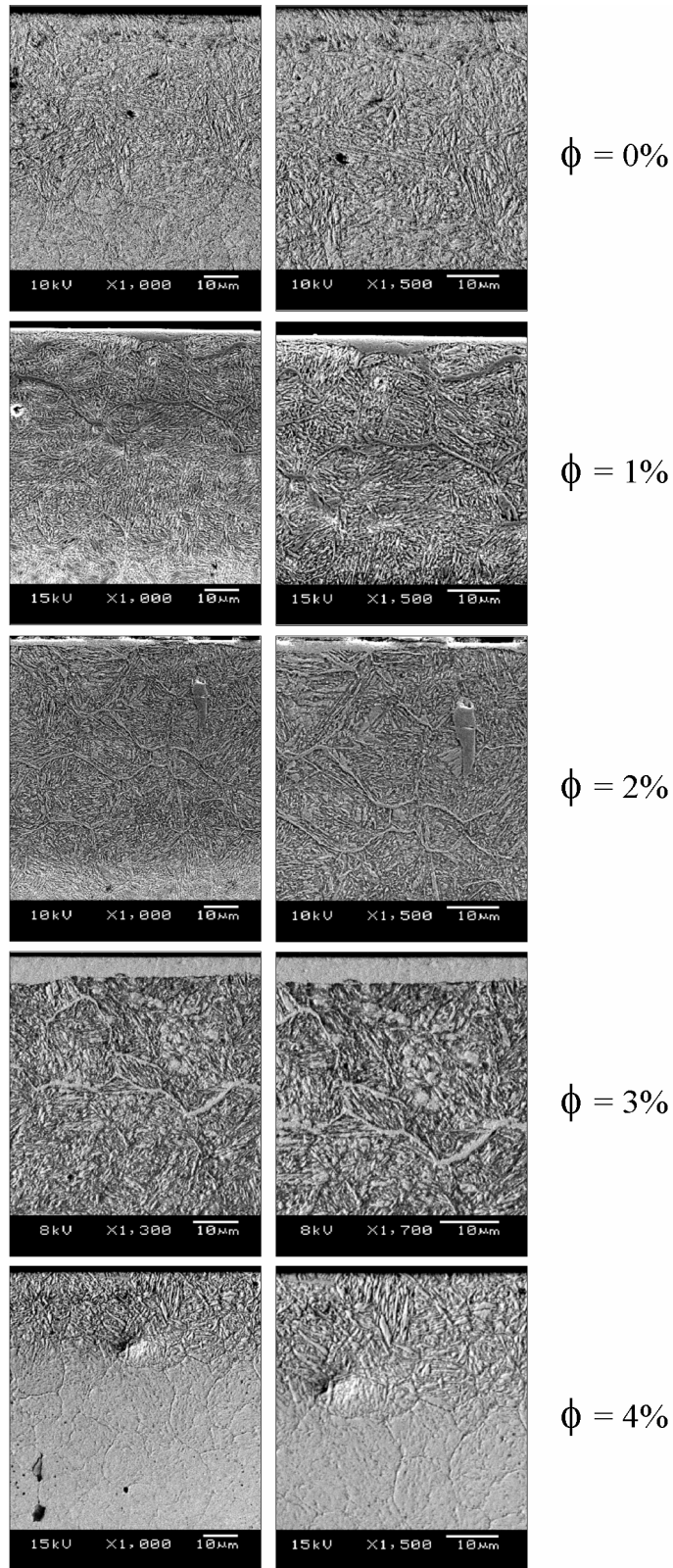


Figura 28: Imagens do perfil da camada nitrocarburizada no aço H13, com diferentes quantidades de CH_4 no plasma. ($0\% \leq \phi \leq 4\%$, $[\text{CH}_4]/[\text{N}_2 + \text{CH}_4 + \text{H}_2]$)

A Figura 29: mostra com mais detalhes o tipo de perfil micro-estrutural observado nas amostras do aço H13 nitrocarburizado a plasma. Em todas as amostras, verifica-se uma diferença na microestrutura entre a camada de difusão e o substrato do aço, porém não ocorre a presença de um limite nítido ou abrupto entre essas duas regiões, como se vê na Figura 29:C. Nas amostras tratadas com 1, 2 e 3% de CH_4 é possível verificar na superfície uma fina camada de compostos seguida por uma zona de difusão de carbono e nitrogênio, como mostra a Figura 29:B.

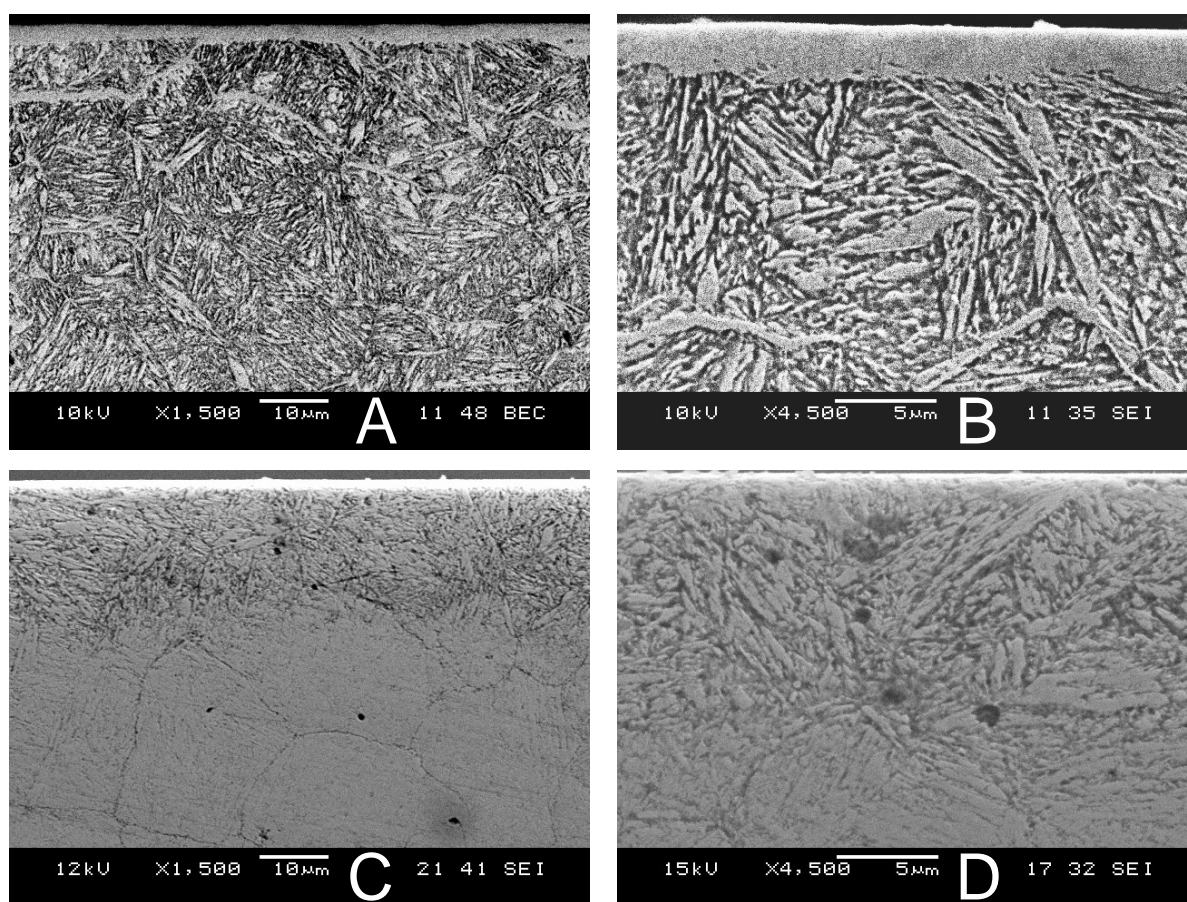


Figura 29: Microscopia eletrônica do aço nitrocarburizado com 3% de CH_4 (A e B) e com 4% de CH_4 (C e D).

4.1.3.2. *Nano-dureza e micro-dureza*

A Figura 30: mostra um gráfico com o valor da dureza superficial do aço em função da profundidade da camada superficial. De acordo com o gráfico, a dureza da superfície aumentou, com relação a dureza do núcleo em todas as amostras, significando que todas sofreram influência da nitrocarburização por plasma. A Figura mostra que o aço ferramenta obteve a maior dureza quando tratado com 3% de CH_4 . Isso se deve pela presença de uma fina porém dura camada de compostos na superfície do material. Com as curvas de dureza também é possível fazer alguma estimativa com relação à espessura da camada modificada. Nesse caso as curvas das amostras com 3% e 0% apresentaram a maior profundidade. Com exceção do aço tratado com 3% de metano na atmosfera, a espessura da camada dura é reduzida gradativamente com o aumento da quantidade de CH_4 na atmosfera de tratamento, especialmente para o caso com 4% desse gás no plasma.

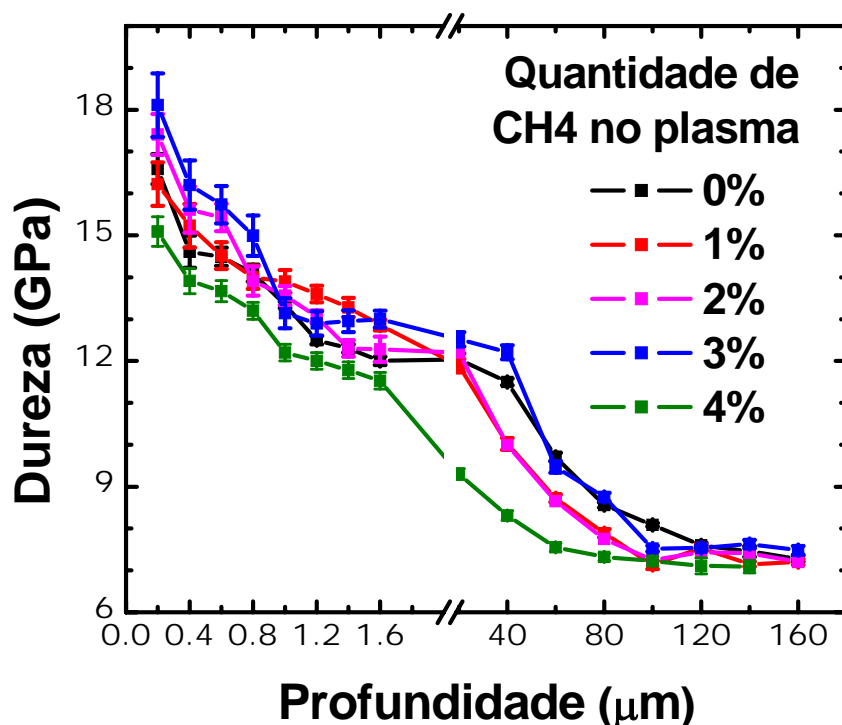


Figura 30: Perfil de dureza da superfície das amostras.

4.1.3.3. *Difração de Raios X*

A Figura 31: mostra o padrão de difração das amostras nitrocarbonetadas, obtidas com diferentes quantidades de CH_4 ($\phi = 0\text{-}4\%$) na composição do fluxo de gás que alimenta a câmara de plasma. O resultado para a amostra sem tratamento também é mostrado. Devido à introdução de carbono e nitrogênio, as fases identificadas na superfície nitrocarbonetada foram $\alpha\text{-Fe}$, $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$, $\varepsilon\text{-Fe}_{2,3}(\text{C},\text{N})$, e $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ (cementita). Pode ser notado que os picos referentes às fases $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ e $\varepsilon\text{-Fe}_{2,3}(\text{C},\text{N})$ tornam-se mais intensos com o aumento de CH_4 no plasma, até a amostra tratada com 3%. Para quantidades maiores ($\phi = 4\%$), essas fases desaparecem ao mesmo tempo em que a fase cementita se torna predominante. Dos padrões de difração verifica-se que uma camada pura e homogênea, composta por $\varepsilon\text{-Fe}_{2,3}(\text{C},\text{N})$ foi obtida com a condição $\phi \sim 3\%$ de CH_4 na câmara de tratamento. Re-forçando esse resultado, temos a difração de raios-x por incidência rasante que mostra apenas a fase $\varepsilon\text{-Fe}_{2,3}(\text{C},\text{N})$ na superfície (Figura 31:B), concordando com as imagens de microscopia eletrônica que mostram uma camada compacta e homogênea com até $6\mu\text{m}$ de espessura (Figura 29:B).

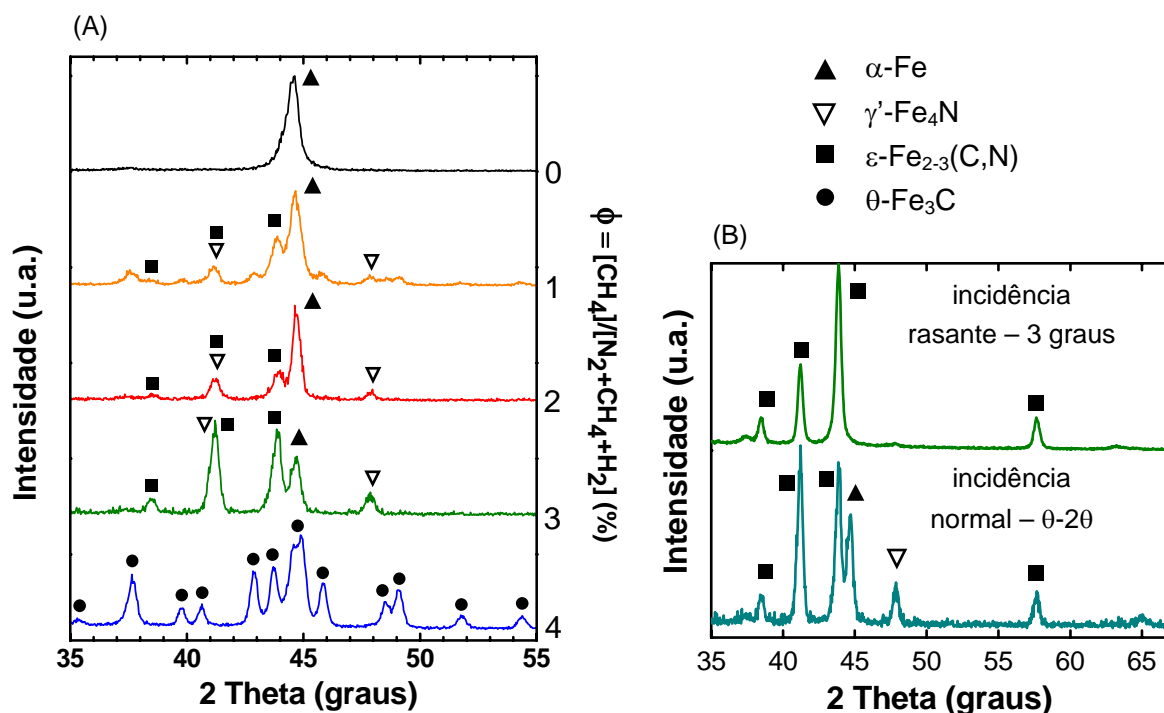


Figura 31: Difractogramas das amostras do aço H13 nitrocarburizado a plasma com diferentes quantidades de CH_4 na atmosfera de tratamento.

4.1.3.4. *Análise da relação entre dureza e concentração de C e N*

A Figura 32: mostra a relação entre a dureza e as concentrações relativas de carbono e de nitrogênio na superfície das amostras após o tratamento. O que se observa é um aumento na dureza da superfície quando se aumenta a quantidade de CH_4 no plasma. Porém, a partir de um determinado valor, a dureza cai abruptamente. Em nosso estudo, o maior valor de dureza foi obtido no aço tratado com $\phi_{\text{CH}_4} = 3\%$. Notemos que a quantidade de CH_4 usada no plasma é um parâmetro do processo dependendo do equipamento utilizado. Para nossas condições experimentais, os maiores valores de espessura e dureza foram obtidos para concentrações de 2,6 wt.% e 3 wt.% de carbono. Conclusões similares foram reportadas por Suhadi et al.[112] É importante notar que a maior dureza e espessura da camada de compostos foi obtida sem a formação de cementita e as concentrações de carbono e nitrogênio apresentam um mínimo e um máximo respectivamente para $\phi = 3\%$. Estes dados sugerem uma relação complexa entre quantidade de CH_4 adicionada na atmosfera de tratamento e a quantidade de carbono e nitrogênio que é incorporada na superfície do material. Aumentando-se a quantidade de CH_4 na atmosfera de tratamento, não significa aumentar a quantidade de carbono dentro do material.

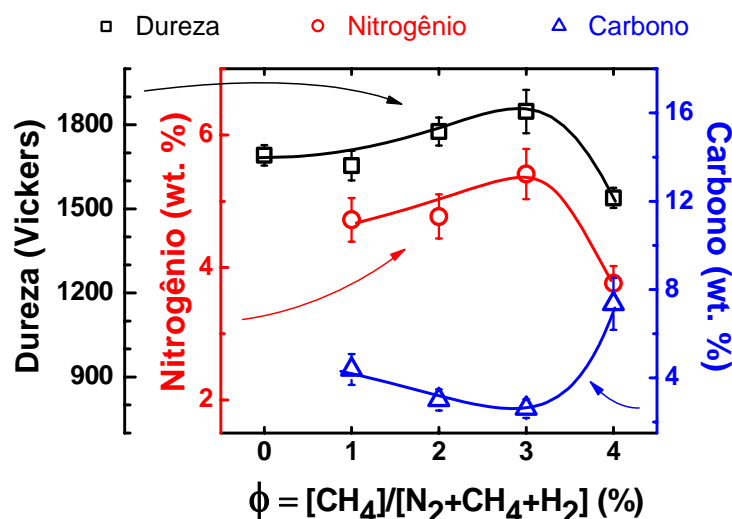


Figura 32: Dureza em função da concentração de nitrogênio (eixo esquerdo) e de carbono (eixo direito) na superfície do aço H13 tratado com diferentes quantidades de CH_4 (ϕ) na atmosfera de tratamento.

Temos dois ambientes distintos a considerar. O primeiro ambiente seria o plasma onde se tem lugar a dissociação e ativação das espécies do gás, através dos eventos decorrentes das colisões entre íons e elétrons acelerados pelo campo elétrico proveniente da diferença de potencial na câmara. O segundo ambiente seria o material a ser tratado, onde os compostos intermetálicos irão se formar. Fazendo a interface entre estes dois ambientes, temos a superfície do material, que está em contato com a atmosfera de tratamento. O plasma é o ambiente mais complexo devido à dificuldade no entendimento dos eventos que ocorrem nesse ambiente.

A Figura 32: também apresenta uma relação entre a quantidade de CH_4 adicionada ao plasma, e a concentração relativa de carbono e nitrogênio na superfície das amostras. Intuitivamente, seria razoável encontrar mais carbono no material à medida que se usa mais CH_4 no plasma, porém os dados mostram que mesmo adicionando mais CH_4 , a concentração de carbono pode cair. Esse comportamento está relacionado com a incorporação de nitrogênio no material, uma vez que a concentração desse elemento aumenta com a adição de CH_4 , até certo limite. Nesse sentido o carbono parece auxiliar na incorporação de nitrogênio, contribuindo para a formação da fase ϵ .

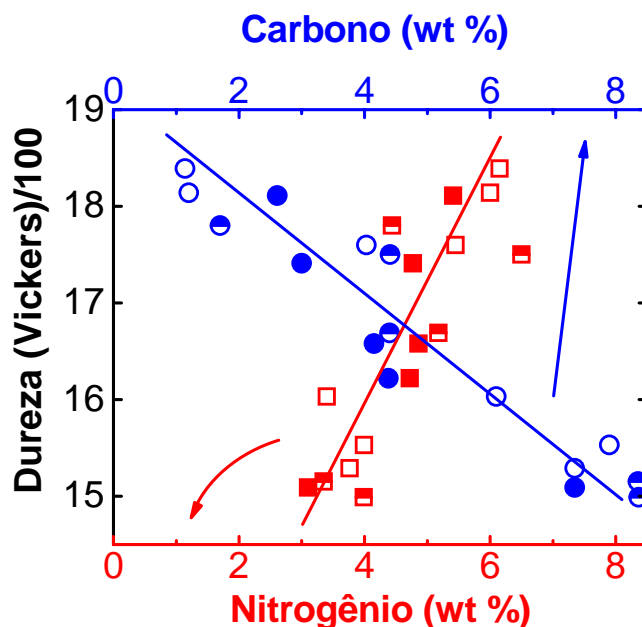


Figura 33: Dureza em função da concentração de carbono e nitrogênio na superfície do aço H13 após a nitrocarburação a plasma.

A Figura 33: mostra uma relação entre a dureza e a concentração relativa de carbono e nitrogênio na superfície das amostras. Os resultados apresentados não estão relacionados com a quantidade de CH_4 adicionada ao plasma, o que permite afirmar que maior dureza está diretamente relacionada com maior concentração de nitrogênio no material. Nesse sentido, a informação relevante não é a quantidade exata de CH_4 que se deve adicionar no plasma, mas sim, qual a concentração de nitrogênio que a amostra possui. A Figura 33: mostra os valores das concentrações em peso (wt.%) de nitrogênio e carbono em função das misturas gasosas utilizadas obtidas por XPS. A dureza correspondente também é indicada com um eixo extra a esquerda da gráfico. O caráter complementar das curvas mostra que a máxima dureza é obtida para máxima concentração de nitrogênio na superfície tratada. Essa condição é observada na amostra tratada com $\phi = 3\%$ onde uma camada compacta e homogênea composta por carbonitretos $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}(\text{C},\text{N})$ foi obtida (Figura 29:B). Para as amostras tratadas com maior quantidade de CH_4 , a concentração de carbono aumenta e a de nitrogênio diminui, ocasionando a precipitação da fase $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ cementita, com conseqüente diminuição da dureza da superfície.[113, 43]

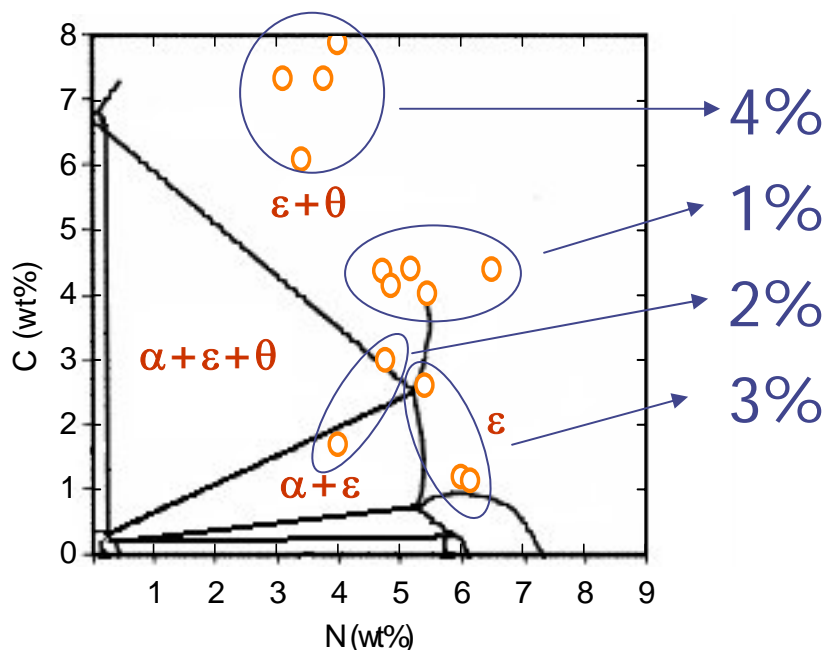


Figura 34: Diagrama de fases Fe-C-N a 570°C.[7] Os círculos representam as amostras de acordo com a concentração de C e N medidas na superfície.

Podemos correlacionar às fases formadas na superfície do material, utilizando-se o diagrama ternário de fases do sistema Fe-C-N. É possível verificar no diagrama as diferentes amostras preparadas com diferentes quantidades de CH₄ no plasma. As mesmas estão representadas no diagrama, em função da concentração de C e N medida na superfície.

4.1.3.5. *Medidas de corrosão: Polarização Potenciodinâmica*

A Figura 35: mostra as curvas de polarização potenciodinâmica das amostras estudadas. O gráfico mostra o valor do potencial aplicado entre os eletrodos em função do valor de corrente por unidade de área em escala logarítmica medida pelo potenciostato. De um modo geral, o potencial de corrosão é o potencial que indica o início do processo de corrosão nas amostras e seu valor corresponde ao ponto de menor corrente na curva. A corrente por sua vez é um indicador da velocidade das reações de corrosão, ou seja, maior corrente, maior corrosão. Os resultados mostram que, todas as amostras do aço H13 nitrocarburizado com diferentes quantidades de CH₄, apresentam melhores respostas a corrosão quando comparados com o aço sem tratamento.

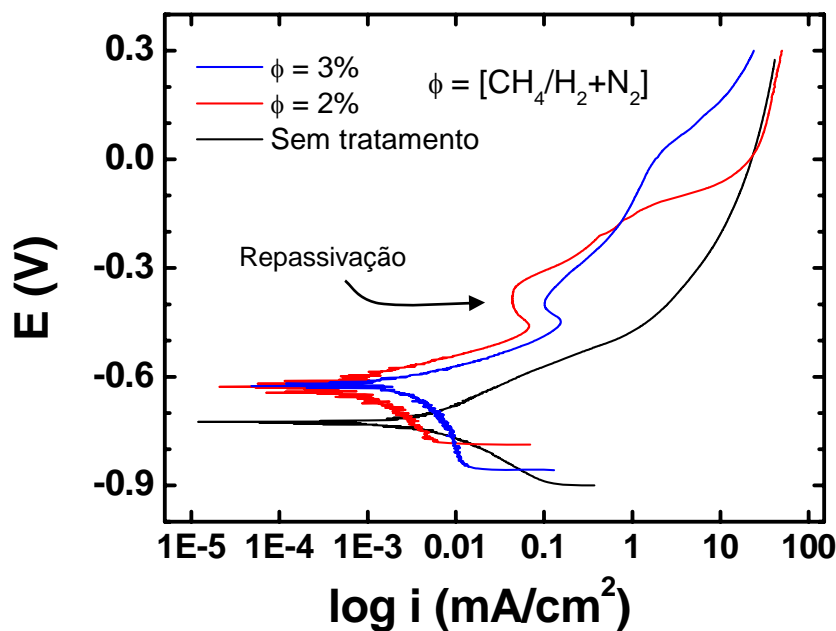


Figura 35: Curvas de polarização potenciodinâmica com concentração de CH₄ na superfície do aço H13 após a nitrocarburização a plasma.

Dentre as amostras nitrocarbonetadas, as que apresentaram melhores resultados foram às tratadas com adição de 2% e 3% de CH_4 no plasma (correspondente a concentração de carbono de 3 wt.% e 2,6 wt.% respectivamente), i.e., aquelas amostras que apresentaram maior espessura da camada de compostos, maior dureza, sem a presença de cementita e microestrutura homogênea e compacta. As curvas potenciodinâmicas destas duas amostras apresentam regiões de “repassivação”, onde a corrente de corrosão diminui com o aumento do potencial aplicado. Esse comportamento é importante, pois indica que o aço H13 nitrocarburizado mesmo após o início da corrosão, pode se tornar protegido novamente para um determinado potencial aplicado, durante um determinado tempo. Para as amostras tratadas com 1% e 4% de CH_4 , (correspondente a concentração de carbono de 4,4 wt.% e 7,4 wt.%) a proteção contra corrosão melhorou, mas sendo menos significativa para o caso da amostra com 4% de CH_4 atribuído à precipitação de cementita observada nesse tipo de amostra.

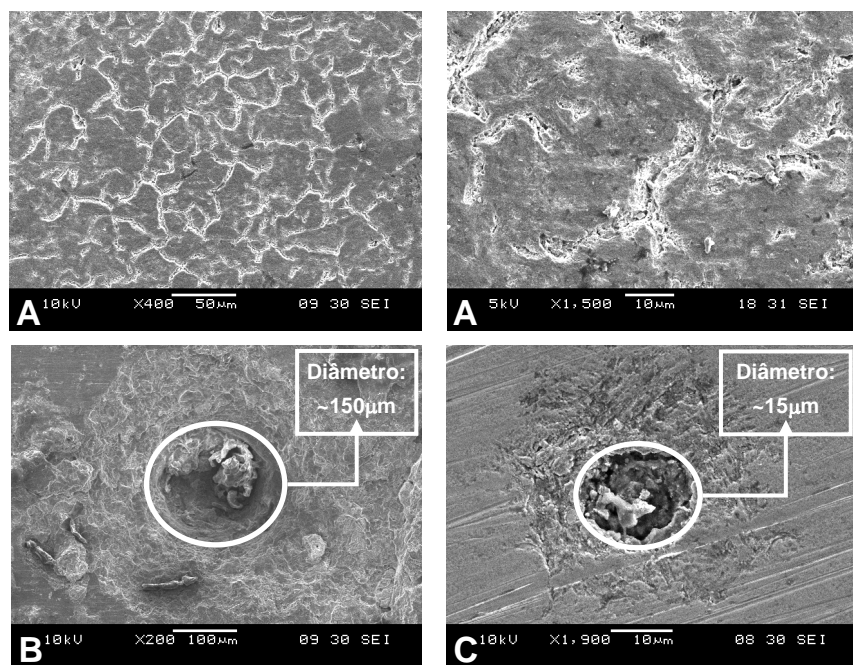


Figura 36: Micrografia da superfície do aço H13 após os testes de corrosão: Aço sem tratamento (A); aço tratado com plasma sem adição de CH_4 (B); aço tratado com plasma com adição de 3% de CH_4 (C).

A Figura 36: mostra imagens obtidas mediante microscopia eletrônica de varredura, após os ensaios de corrosão. A Figura 36:A mostra uma amostra de aço H13 sem tratamento, onde se verifica a corrosão generalizada, com predominância de corrosão intergranular. Na Figura 36:B, é mostrada a superfície de uma amostra tratada sem adição de CH_4 . Nessa amostra verifica-se a presença de corrosão por “pits” com diâmetros em torno de $150\mu\text{m}$. A Figura 36:C, mostra a superfície de uma amostra tratada com adição de 3% de CH_4 no plasma. Nesse caso, a corrosão também ocasionou a formação de “pits”, porém com diâmetro dez vezes menor ($\sim 15\mu\text{m}$). A corrosão por “pits” é característica em ambientes contendo íons cloreto que são altamente reativos.

4.1.3.6. *Espectroscopia e Foto-elétrons (XPS)*

A composição das amostras, estudada por XPS, mostra a presença de muitos elementos, entre eles o Fe, C, Cr, Mo, V e o Si como principais constituintes da liga metálica antes da nitrocarburização a plasma. Após o tratamento, observou-se uma variação na quantidade de nitrogênio e carbono, evidenciada pela intensidade relativa medida nos picos correspondentes a esses elementos. Isso indica que o nitrogênio e o carbono foram realmente incorporados ao material tratado. Com a intensidade relativa dos picos foi calculada a concentração relativa dos elementos na superfície do aço. A Figura 37: mostra os espectros de alta resolução para o nível 1s dos átomos de Nitrogênio e de Carbono na superfície das amostras.

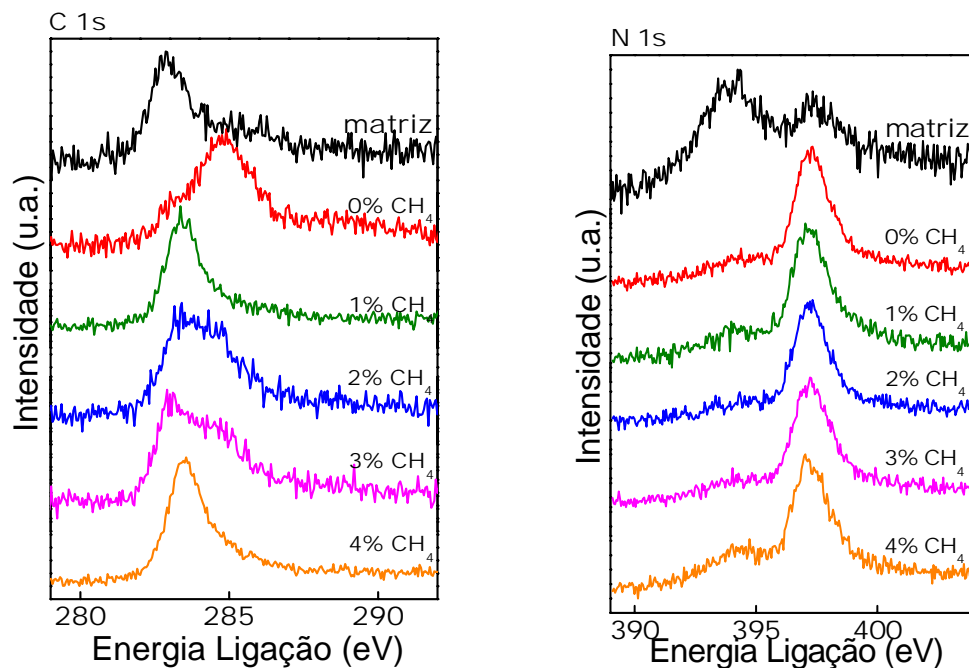


Figura 37: Espectros de caroço (N1s e C1s) obtidos por XPS do aço H13 preparados com diferentes proporções de $N_2+H_2+CH_4$.

Para o nitrogênio, verifica-se a presença de dois picos no espectro. O pico de menor energia é menos intenso e corresponde ao nível 3p do molibdênio. O pico de maior energia corresponde ao nível 1s do Nitrogênio. No aço sem tratamento, a intensidade relativa desse pico é menor. Após a nitrocarburização a plasma, o pico do nitrogênio se torna mais intenso, porém não ocorre deslocamento dos picos para as amostras tratadas com diferentes quantidades de CH_4 , indicando que o tipo de entorno químico desse elemento é o mesmo em todas as amostras. Os picos com 397,5 eV correspondem à energia de ligação para o nitreto de ferro [114,115]. Para o carbono, verifica-se variação tanto na largura quanto na posição dos picos para as diferentes amostras. A presença de diversos tipos de ligações entre o átomo de carbono e os átomos dos outros elementos do material, induz o alargamento dos picos, bem como um deslocamento para maiores ou menores energias de ligação (chemical shifting). O efeito do “chemical shifting” para energias maiores ou menores resulta da alteração na densidade eletrônica em volta dos átomos de C devido à diferença na eletro-negatividade de outros elementos, como por exemplo o nitrogênio. O fato de que os picos de C 1s serem largos e sem subestruturas aparentes torna a identificação das diferentes contribuições bastante complicada.

Nas ligas metálicas a presença de muitos elementos químicos diferentes que podem se ligar com o carbono torna a análise ainda mais complexa e susceptível a erros.

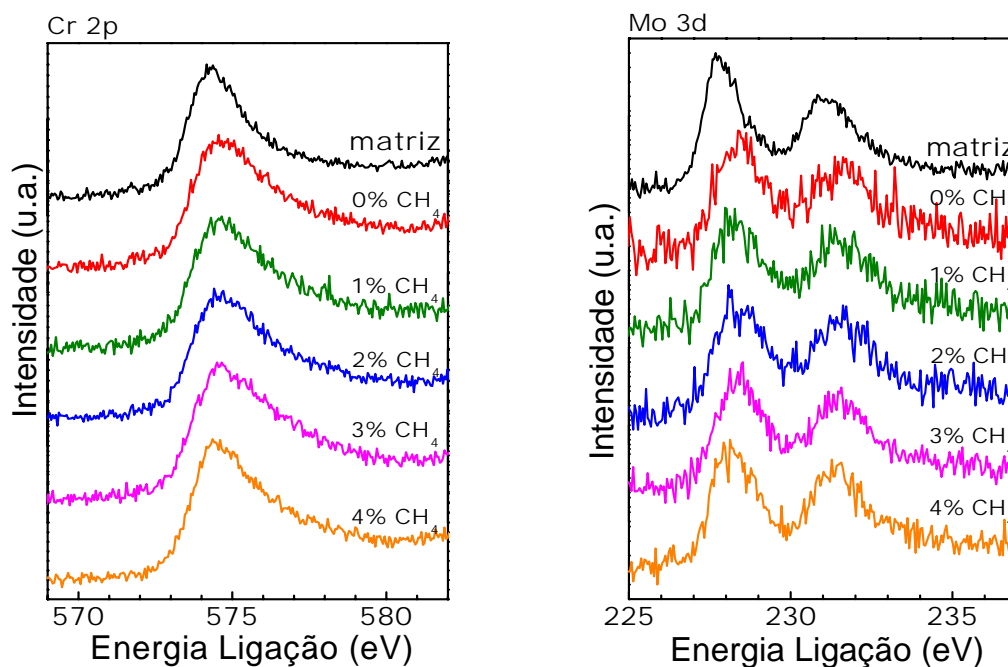


Figura 38: Espectros de caroço (Cr2p e Mo3d) obtidos por XPS do aço H13 preparados com diferentes proporções de $N_2+H_2+CH_4$.

A Figura 39: apresentam os espectros Fe2p e V2p das superfícies antes e depois da nitrocarburação. Não se verifica deslocamento químico considerável para ambos os elementos. Para o elemento Ferro, a deconvolução do espectro de energia indica que a superfície contém óxidos desse elemento mas a principal contribuição apresentada nos picos são relativas à presença de Fé metálico e Fe ligado ao N em nitretos $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{N}$ ($\text{Fe } 2p_{3/2} = 707,7 \text{ eV}$). [116] O pico a aproximadamente 707 eV refere-se ao ferro metálico. O pico de aproximadamente 708 eV está associado ao nitreto de ferro. O pico de aproximadamente 710 eV corresponde a Fe^{+3} , indicando a presença de uma camada de óxido Fe_2O_3 . [117] Por outro lado, o componente com energia de ligação de aproximadamente 709 eV, está relacionado à Fe^{+2} . Esse fato indica a presença do óxido Fe_3O_4 . Para o elemento Vanádio, os espectros cotém pouca estatística, devido a pouca quantidade desse elemento na superfície das amostras. Os picos desses elementos podem ser atribuídos os compostos V-N e V-C.

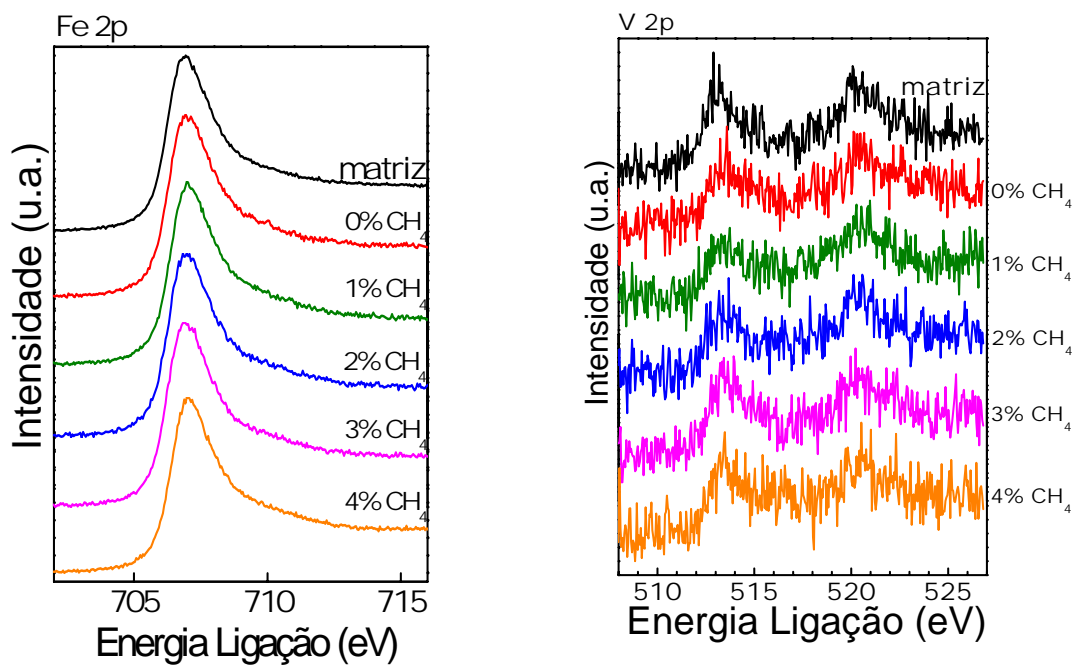


Figura 39: Espectros de caroço (Fe2p e V2p) obtidos por XPS do aço H13 preparados com diferentes proporções de $N_2+H_2+CH_4$.

4.2. Nitrocarburização a Plasma da Liga Metálica AISI H13: Efeito da Temperatura.

4.2.1. Introdução

Neste capítulo é apresentado um estudo sobre a influência da temperatura no processo de nitrocarburização a plasma da liga metálica AISI H13. A temperatura é um parâmetro fundamental no processo de nitrocarburização a plasma e sua variação altera a maneira como os átomos implantados na superfície, difundem para o interior do material, alterando a cinética de formação das fases cristalográficas.[37,38] Vários estudos foram realizados variando-se a temperatura em processos de nitratação em vários tipos de metais e ligas onde é possível verificar sua influência nas propriedades da superfície tratada.[118,119,120,121,122,123,124] A busca por tratamentos termoquímicos de baixa temperatura é fundamental para diminuir o tempo e a energia gastos no processo, além de propiciar menor deformação do material tratado e evitar a formação de fases que diminuam a resistência à corrosão.[125,126]

O objetivo deste experimento é estudar a estrutura cristalina formada na superfície da liga metálica após o tratamento a plasma sob temperaturas variando entre 500°C e 590°C. Pretende-se obter uma camada superficial composta principalmente pelo carbonitreto $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}(\text{C},\text{N})$, devido as suas propriedades de resistência. O diagrama de fases ternário do sistema Fe-C-N é utilizado como guia no estudo das fases cristalográficas presentes na amostra, porém a presença de outros elementos no material torna complexo o entendimento da formação dessas fases.

4.2.2. Detalhes experimentais

Nesse experimento, as amostras da liga metálica foram preparadas seguindo-se o mesmo procedimento descrito no capítulo anterior, porém alguns parâmetros de preparação foram modificados,

levando-se em consideração os resultados obtidos no experimento daquele capítulo. A temperatura de nitrocarburização foi variada entre 500°C e 590°C. Foi utilizado o limite máximo de 590°C pois a partir dessa temperatura ocorre a transformação do α -Fe em γ -Fe, o que alteraria as propriedades do substrato utilizado. A mistura de gases utilizada para este experimento consistiu de Nitrogênio (N_2), Hidrogênio (H_2) e Metano (CH_4), todos com pureza de 99,99%. Foi usado fluxo constante de 0,35slm (*standard liters per minute*), com a seguinte proporção: 87,3% de N_2 ; 9,7% de H_2 ; 3% de CH_4 . Para a geração do plasma foi utilizada uma corrente pulsada de 5A com tensão de 470V. A largura do pulso foi de 50 μ s. A pressão total da câmara foi ajustada em 1 Torr.

Após a preparação, as amostras foram analisadas utilizando-se as mesmas técnicas descritas no capítulo anterior. Na análise dos difratogramas utilizando-se o Método de Rietveld para o ajuste das principais fases cristalográficas formadas na superfície das amostras.[99]

4.2.3. Resultados:

4.2.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 40: mostra as imagens obtidas com a microscopia eletrônica de varredura, para as amostras tratadas com diferentes temperaturas ($500^\circ\text{C} \leq T \leq 590^\circ\text{C}$). É possível verificar a presença de uma região modificada pela nitrocarburização a plasma, na superfície mais externa das amostras. A espessura e a uniformidade da camada de compostos varia em função da temperatura, indicando um comportamento diferenciado da difusão de carbono e nitrogênio em função da temperatura. As amostras tratadas com temperaturas entre 500°C e 550°C apresentaram as maiores espessuras de camada, entre 4 e 8 μ m.

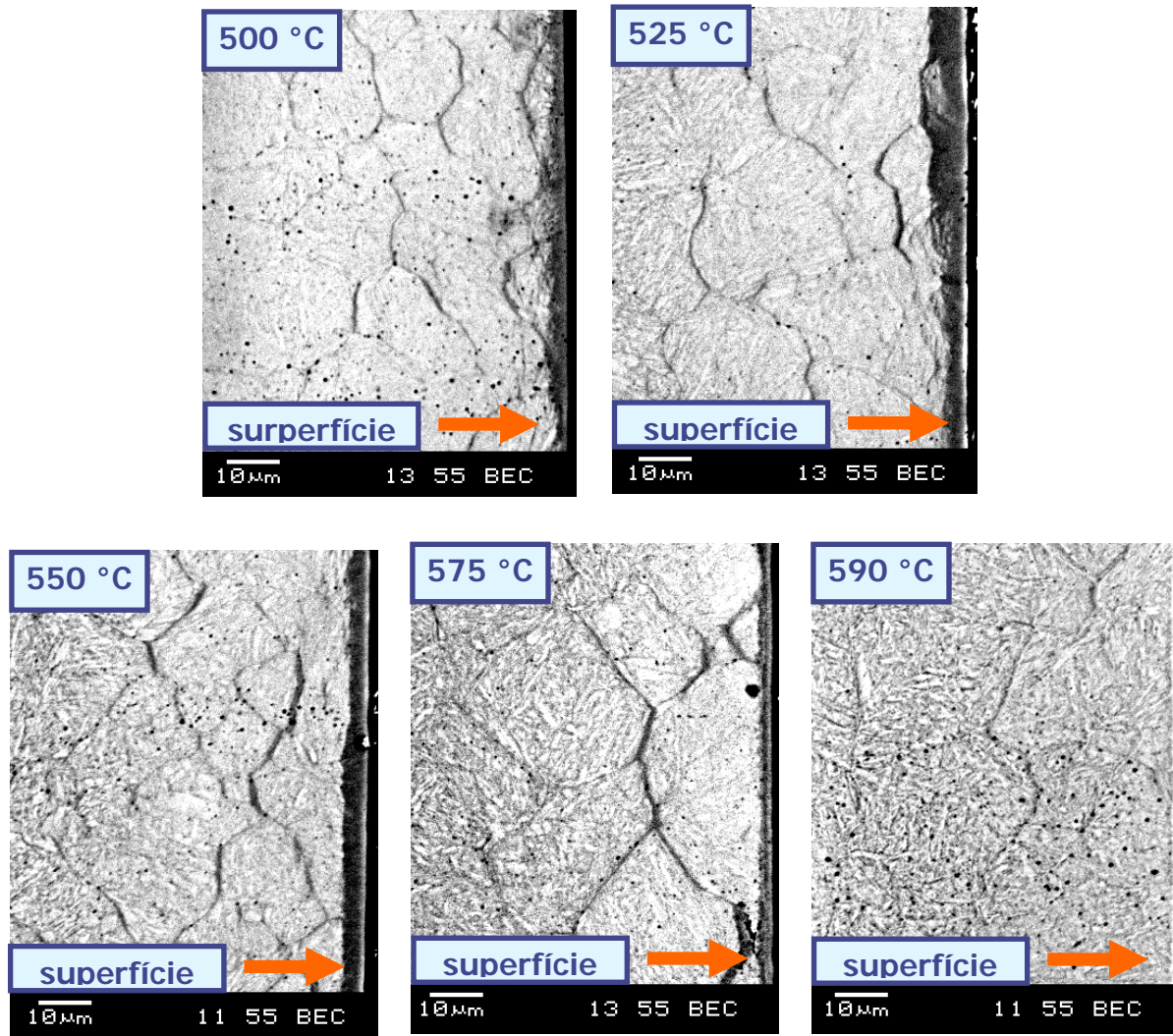


Figura 40: Imagens do perfil da camada superficial das amostras, após a nitrocarburização em diferentes temperaturas ($500^{\circ}\text{C} \leq T \leq 590^{\circ}\text{C}$).

4.2.3.2. *Difração de Raios X*

A estrutura cristalina da superfície das amostras foi estudada através da difração de raios X. Devido ao número elevado de elementos no material base aliado ao processo de nitrocarburização a plasma, o número de fases que podem ser formadas na superfície das amostras é também elevado.

Dado a esse fato foi utilizado o Método de Rietveld para refinamentos de estruturas de materiais polí cristalinos com o auxílio do programa computacional M4 DBWS-9807[127]. O Método de Rietveld pode ser usado também para quantificar as fases cristalográficas do difratograma.

Como ponto de partida, usamos os dados cristalográficos (parâmetros de rede, grupo espacial, posições atômicas) para as fases mais prováveis levando-se em conta o material estudado. Os dados sobre as fases são retirados das fichas cristalográficas do Banco de Dados Cristalográficos Inorganic Crystal Structure Database – ICSD e do Banco de Dados Cristalográficos JCPDS[128,129]. Os dados das referências são carregados no programa para o refinamento da estrutura e os resultados da simulação são ajustados e apresentados juntamente com os dados originais do difratograma.

A Figura 41: mostra o difratograma medido para a amostra da liga metálica sem tratamento. O padrão de difração obtido foi comparado com aqueles para o sistema Fe-C presentes no Banco de Dados Cristalográficos JCPDS. O difratograma experimental corresponde ao padrão de difração do Ferro com estrutura ccc (α -Fe), com picos alargados pela presença de micro deformações e tensões internas presentes nas células unitárias. A largura dos picos é inversamente proporcional ao tamanho médio dos cristalitos e as micro deformações e tensões presentes nas células unitárias convencionais[94].

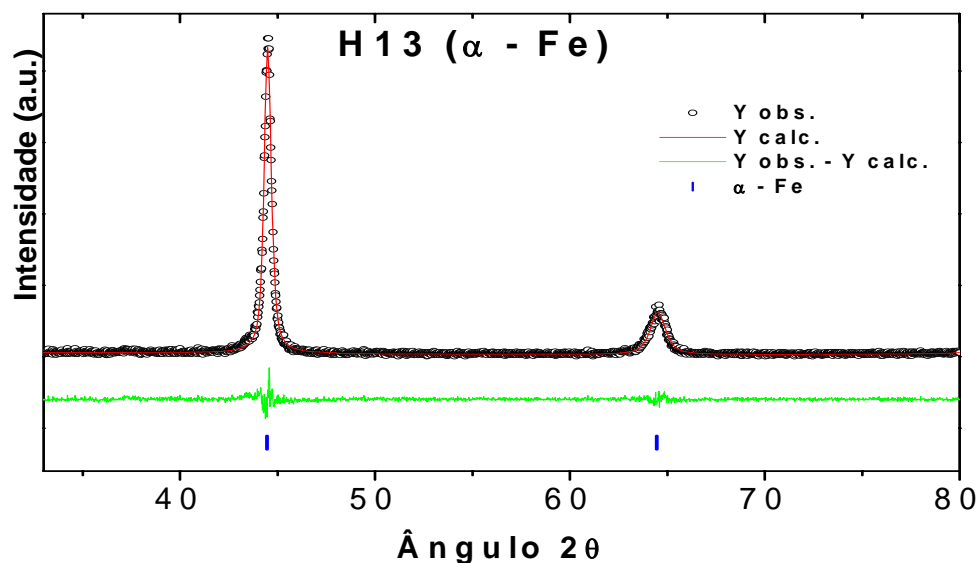


Figura 41: Padrão de difração de uma amostra da liga metálica AISI H13, como recebida.

As Figuras a seguir (50, 51, 52, 53 e 54) apresentam os difratogramas obtidos com as amostras tratadas em diferentes temperaturas (500°C, 525°C, 550°C, 575°C e 590°C). As fases ajustadas nos difratogramas foram a α -Fe, γ' -Fe₄N, ϵ -Fe₂₋₃N, θ -Fe₃C e CrN, com seus parâmetros iniciais dados pelas fichas cristalográficas das bases de dados. As posições atômicas dos átomos nas células unitárias de cada fase foram refinadas. Os parâmetros usados como referência para os nitretos γ' e ϵ foram os seguintes: γ' -Fe₄N (grupo espacial P -4 3 m (215)), átomos de Fe localizados nos sítios 1a (0,0,0) SOF=1, e 3c (0, 1/2, 1/2), SOF=1; átomos de N localizados no sítio 1b (1/2,1/2,1/2), SOF=1. Para a fase ϵ -Fe₂₋₃N (grupo espacial P63/mmm (194)), átomos de Fe localizados no sítio 6h (2/3,4/3, 1/4) SOF=0,375 e átomos de N no sítio 2a (0,0,0) SOF=0,375. Estes parâmetros para as fases γ' e para a fase ϵ foram tomados das fichas cristalográficas 00-006-627 e 00-001-1236 respectivamente.¹³⁰ .

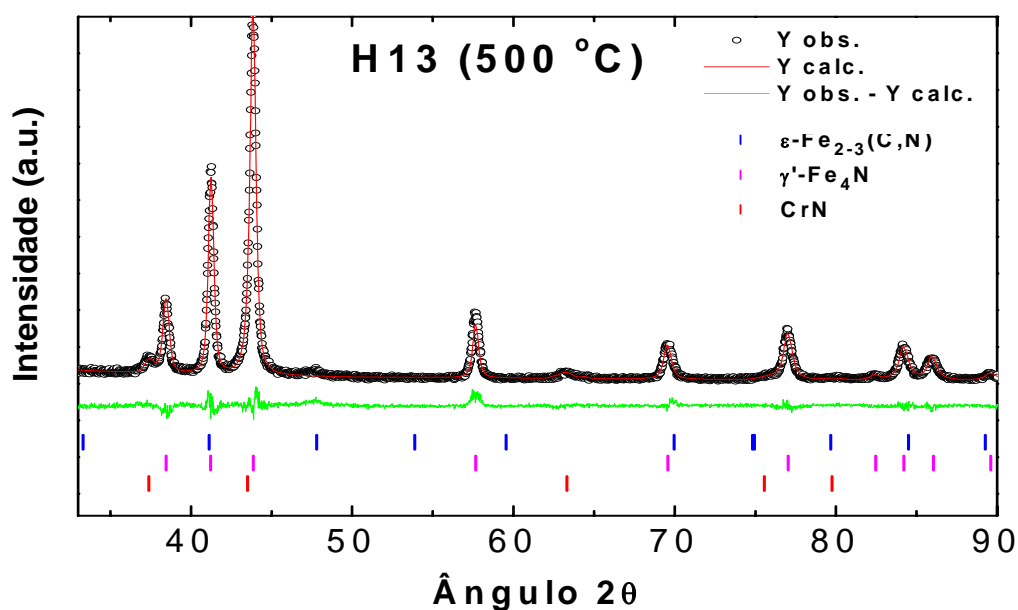


Figura 42: Difratograma da liga metálica AISI H13, nitrocarburizada a 500°C.

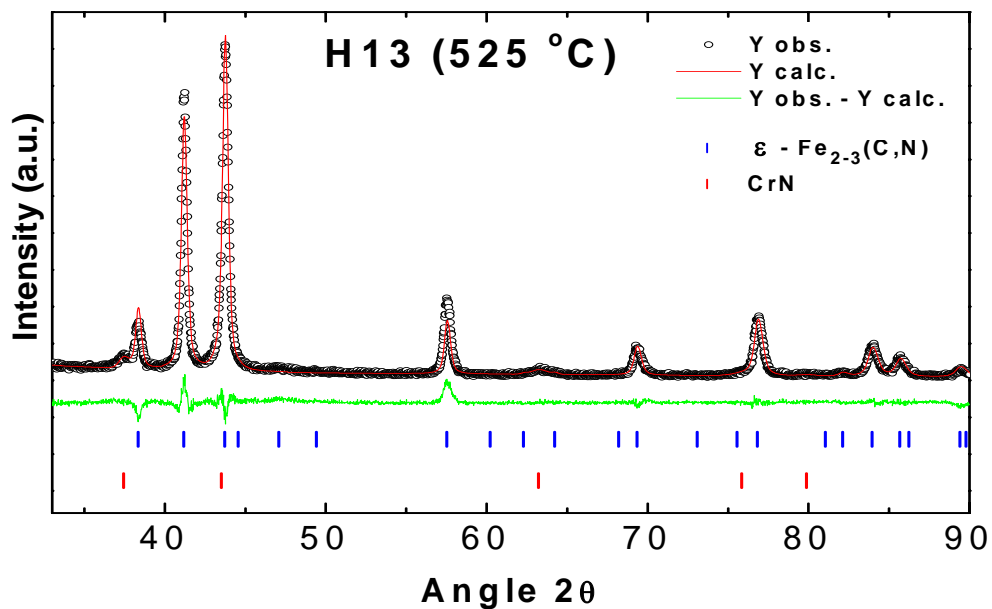


Figura 43: Difratoograma da liga metálica AISI H13, nitrocarburizada a 525°C.

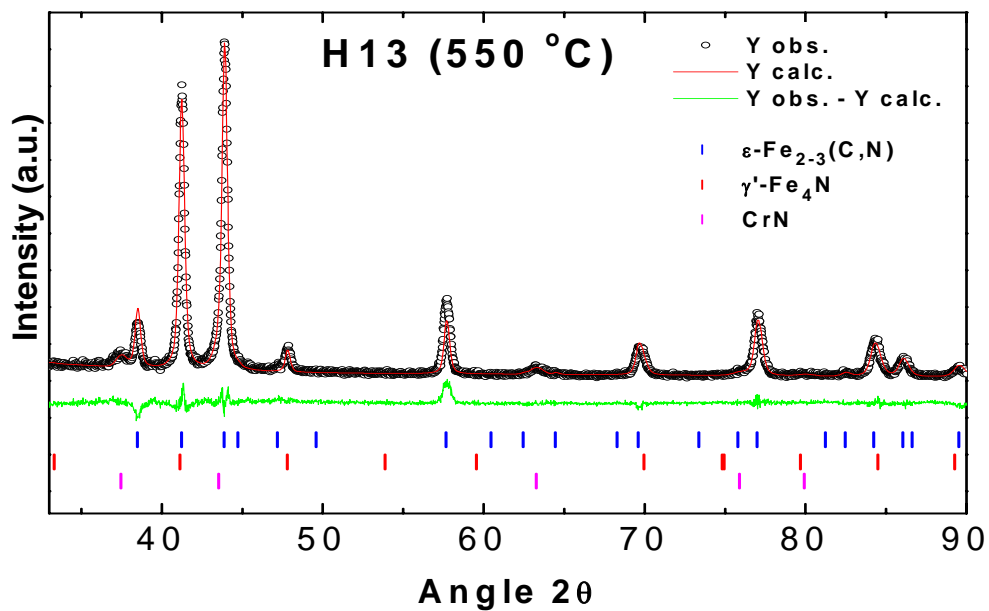


Figura 44: Difratoograma da liga metálica AISI H13, nitrocarburizada a 550°C.

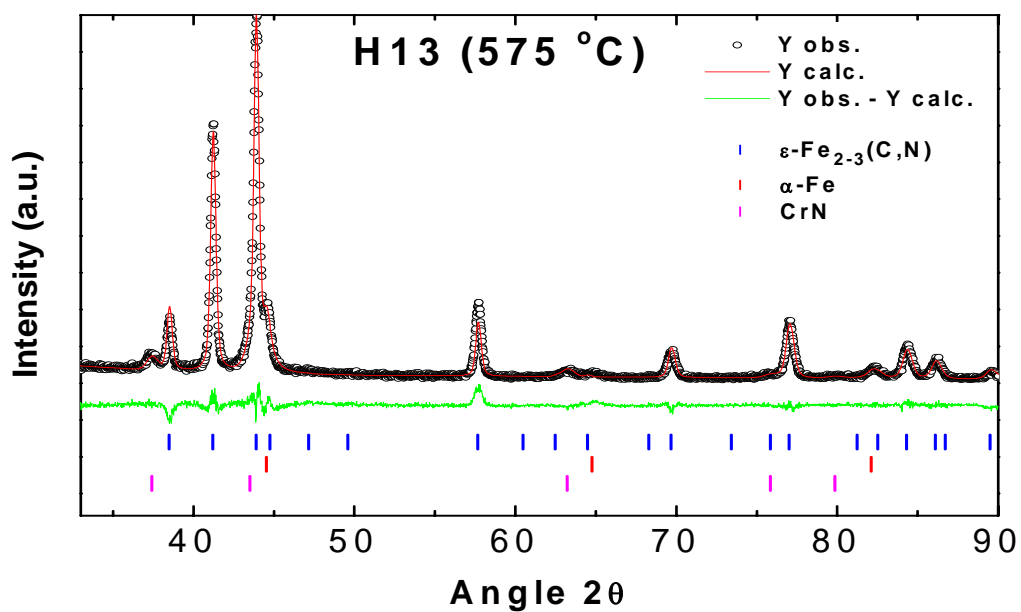


Figura 45: Difratoograma da liga metálica AISI H13, nitrocarburizada a 575°C.

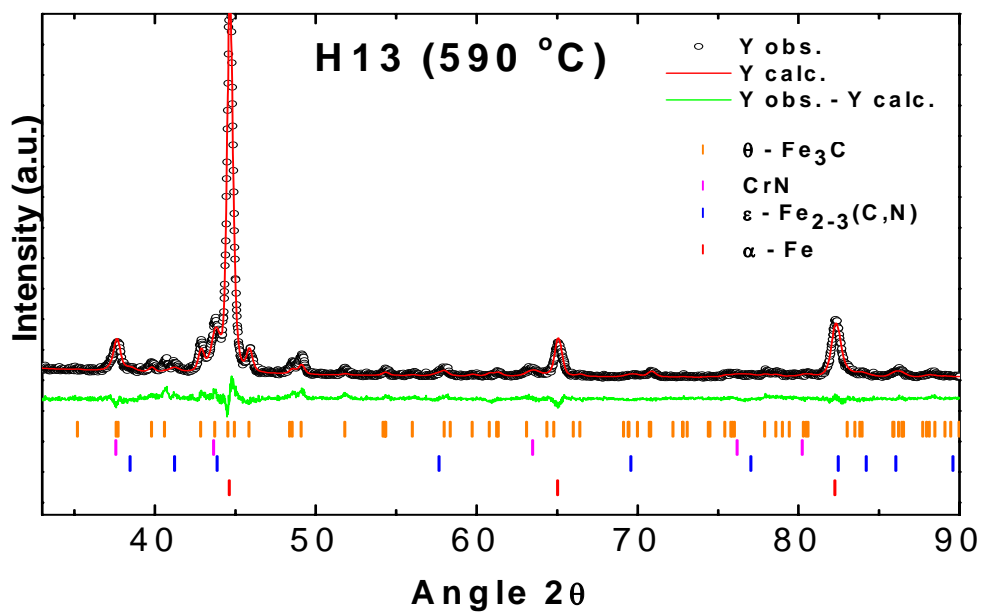


Figura 46: Difratoograma da liga metálica AISI H13, nitrocarburizada a 590°C.

A Figura 45: apresenta o difratograma obtido com a amostra tratada a 575°C. Ao contrário do que ocorre em temperaturas mais baixas, a 575°C nota-se a presença dos picos referentes à fase α -Fe da matriz do aço. Isso indica que a camada modificada pelo tratamento a plasma é suficientemente fina de modo que os raios X atravessam sua espessura, alcançando a matriz do aço.

Na Figura 46:, o difratograma mostra a amostra tratada a 590°C. Nessa temperatura, a nitrocarburização causou a precipitação da fase θ -Fe₃C. Essa fase é rica em carbono e sua presença indica uma atividade maior por parte desse elemento nessa temperatura. Nessa temperatura, as fases α , γ' , ϵ e CrN se apresentam em menor quantidade na superfície.

Os índices referentes à qualidade dos ajustes pelo Método de Rietveld são apresentados na Tabela 3:.[131] Estes valores indicam se o ajuste do padrão simulado corresponde ao padrão de difração observado experimentalmente. O índice que melhor representa da qualidade do refinamento é o “S”, que num ajuste perfeito teria valor igual a “1”. Na prática, valores abaixo de 5 refletem um ajuste otimizado. Os parâmetros da célula unitária (a, b, c, α , β , γ), volume e densidade estimada para a fase ϵ , além dos parâmetros da referência, são mostrados na Tabela 4:.

Tabela 3: Índices de qualidade do refinamento pelo Método de Rietveld

	Rp	Rwp	Rexp	S	Dwp
Matriz	10,81	14,12	9,94	1,42	0,51
500°C	9,43	12,88	10,35	1,24	1,04
525°C	10,35	13,92	10,08	1,38	0,6
550°C	9,91	13,39	9,66	1,38	0,72
575°C	9,69	13,09	9,67	1,35	0,72
590°C	12,72	16,8	10,23	1,64	0,45

Tabela 4: Parâmetro ajustados e seus respectivos valores.

	500°C	525°C	550°C	575°C	590°C	JCPDF
a (Å)	2,704	2,71	2,7	2,7	2,695	2,695
c (Å)	4,377	4,381	4,375	4,378	4,372	4,362
γ (graus) *	120	120,028	119,967	120,013	120	120
V (Å ³)	27,71	27,855	27,585	27,61	27,495	27,44
ρ (g/cm ³)	8,162	7,953	8,06	7,885	8,225	8,241

* Os ângulos α e β das células unitárias são ambos de 90°.

O Método de Rietveld também fornece informações sobre a concentração relativa de cada fase ajustada no difratograma. Com essas informações, é possível verificar a variação das diferentes fases observadas nas amostras, como função da temperatura de tratamento. Os resultados quantitativos (concentração das fases em peso%) estão apresentados na Tabela 5:.

Tabela 5: Quantificação das fases (peso %)

	α -Fe	ε -Fe _{2,3} (C,N)	γ' -Fe ₄ N	CrN	θ -Fe ₃ C
Matriz	100	-	-	-	-
500°C	-	96,56	0,67	2,77	-
525°C	-	97,16	0,4	2,44	-
550°C	-	85,32	7,55	7,13	-
575°C	60,51	35,9	-	3,6	-
590°C	65,93	7,84	-	11,58	14,65

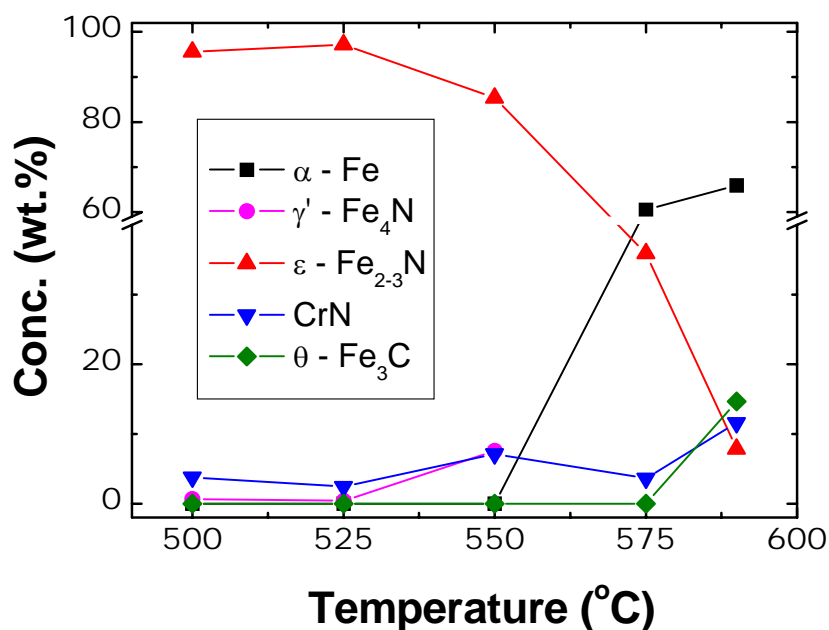


Figura 47: Variação da concentração das fases com a temperatura de tratamento.

Os mesmos resultados de quantificação são apresentados graficamente na Figura 47:.. Verifica-se uma maior quantidade da fase ε na superfície das amostras tratadas a 500°C, 525°C e 550°C. Com

o aumento da temperatura, a proporção dessa fase cai e a concentração das fases α -Fe e θ -Fe₃C aumentam. É possível verificar pela Figura 47: que a amostra preparada a 550°C apresenta aumento na proporção das fases γ '-Fe₄N e CrN. Isso pode ser explicado pois o nitreto de cromo tem a capacidade de aprisionar os átomos de nitrogênio devido a sua alta afinidade e dessa maneira, a oferta de nitrogênio para ligação com o ferro é menor, dando lugar o aparecimento da fase γ ' que requer menor concentração de nitrogênio para ser formada.[132]

Para determinar a estrutura das fases da superfície, a utilização do Método de Rietveld é essencial, pois algumas fases, como a fase ϵ por exemplo, pode ser encontrada em diferentes estruturas que depende de sua estequiometria. A variação na posição dos picos para os diferentes tipos de estrutura pode ser muito sutil, levando a erros na caracterização da fase. Os picos de difração da fase ϵ hcp podem ser confundidos com os picos de uma estrutura hexagonal simples. Dado a esse fato, a intensidade de alguns picos no difratograma deve ser levada em conta na simulação. Além disso, a intensidade de alguns picos pode relacionar-se com uma possível direção preferencial existente na fase. Todos esses fatores tornam o ajuste das fases uma tarefa complexa.

Nesse experimento, a estrutura ajustada para a fase ϵ foi à hexagonal compacta e em todas as amostras, foi identificada uma orientação preferencial para essa fase na direção (0 0 2). Isso indica que na superfície das amostras, a fase ϵ se forma seguindo uma direção preferencial de crescimento. Isso se deve ao alinhamento dos planos cristalinos no início do processo de nucleação da fase ϵ . As primeiras moléculas da fase ϵ estão em contato com a fase α da matriz do aço. Nesse contato existe uma região de descontinuidade devido às diferenças no parâmetro de rede das duas fases. Nesse ponto a fase ϵ se forma na direção mais compatível com o contato da fase α da matriz. Após a nucleação das primeiras moléculas de ϵ -Fe_{2,3}(C,N), as moléculas seguintes seguem a mesma orientação cristalográfica resultando em uma camada ϵ compacta e homogênea.

4.2.3.3. *Espectroscopia de Foto-elétrons (XPS)*

Para estudar o ambiente químico e a concentração relativa dos principais elementos da superfície, foi utilizada a espectroscopia de foto-elétrons (XPS). A Figura 48: apresenta os espectros dos

elementos C, N, Cr e Fe. Estes são os principais formadores de nitretos e carbonitretos na superfície da liga metálica.

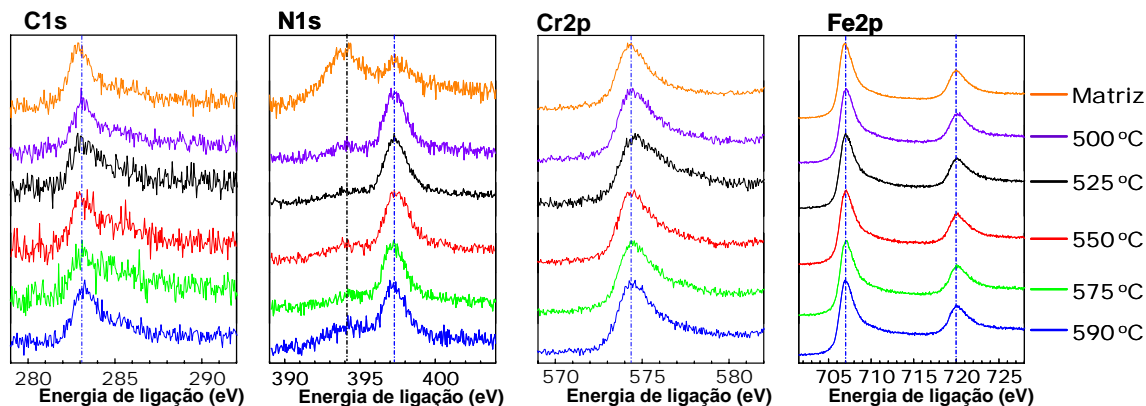


Figura 48: Espectro XPS dos elementos C1s, N1s, Cr2p e Fe2p presentes na superfície das amostras do aço H13 antes e após a nitrocarburização a plasma sob diferentes temperaturas ($500^{\circ}\text{C} \leq T \leq 590^{\circ}\text{C}$).

Como no experimento do capítulo anterior, a composição das amostras, estudada por XPS, mostra a presença de muitos elementos, entre eles o Fe, C, Cr, Mo, V e o Si como principais constituintes da liga metálica antes da nitrocarburização a plasma. Após o tratamento em diferentes temperaturas, observou-se uma variação na quantidade de nitrogênio, evidenciada pela intensidade relativa medida nos picos correspondentes a esse elemento. Isso indica que o nitrogênio foi incorporado ao material após o tratamento a plasma. Com a intensidade relativa dos picos foi calculada a concentração relativa dos elementos na superfície da liga metálica. A Figura 49: mostra os espectros de alta resolução, não normalizados, para o nível 1s dos átomos de Nitrogênio e de Carbono, e também os níveis 2p do Cromo e do Ferro na superfície das amostras.

Para o nitrogênio, verifica-se a presença de dois picos bem definidos no espectro. O pico de menor energia é menos intenso e corresponde ao nível 3p do molibdênio. O pico de maior energia corresponde ao nível 1s do nitrogênio. No aço sem tratamento, a intensidade desse pico é menor. Após a nitrocarburização a plasma, o pico do nitrogênio se torna mais intenso, porém não é possível verificar deslocamento dos picos para as amostras tratadas com diferentes temperaturas, indicando que o tipo de entorno químico desse elemento é o mesmo em todas as amostras. Os picos observa-

dos a 397,5 eV correspondem à energia de ligação para nitretos de ferro.[133,115] Para o carbono, verifica-se a presença de um único pico. Porém, a largura observada nesses picos indica claramente a presença de diferentes contribuições no entorno químico desse elemento. Uma discreta variação na largura e na posição dos picos para as diferentes amostras também é observada. A presença de diversos tipos de ligações entre o átomo de carbono e os outros átomos do material, induz ao alargamento dos picos, bem como a um deslocamento para diferentes energias de ligação (chemical shifting). O efeito do chemical shifting para energias maiores ou menores resulta da alteração na densidade eletrônica em volta dos átomos de C devido à diferença na eletro negatividade de outros elementos, como por exemplo o Ferro e o Nitrogênio. Assim como no experimento do capítulo anterior, o fato de que os picos de C1s serem largos e sem subestruturas aparentes torna a identificação das diferentes contribuições bastante complicada. Nas ligas metálicas a presença de muitos elementos químicos diferentes que podem se ligar com o carbono torna a análise ainda mais complexa e susceptível a erros.

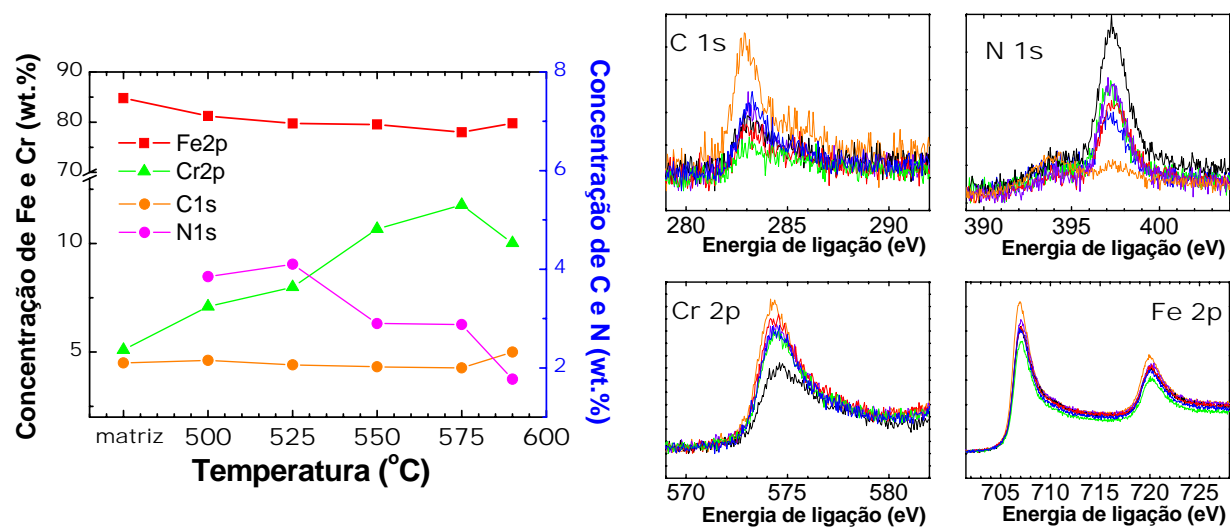


Figura 49: Concentração relativa dos elementos Fe, Cr, N e C. À direita: espectros XPS (não normalizados) dos elementos C1s, N1s, Cr2p e Fe2p presentes na superfície das amostras preparadas em diferentes temperaturas ($500^{\circ}\text{C} \leq T \leq 590^{\circ}\text{C}$).

Para o elemento Ferro, a deconvolução do espectro (não mostrada) de energia indica que a superfície contém óxidos desse elemento mas a principal contribuição apresentada nos picos são relati-

vas à presença de Fe metálico e Fe ligado ao N em nitretos ϵ -Fe_{2,3}N (Fe 2p_{3/2} = 707,7 eV).[116] O pico em 707 eV refere-se ao ferro metálico e o pico em 708 eV está associado ao nitreto de ferro. Já em 710 eV ocorre o pico corresponde ao Fe⁺³, indicando a presença de óxidos Fe₂O₃. [117] Por outro lado, o componente com energia de ligação em aproximadamente 709 eV, está relacionado ao Fe⁺² evidenciando a presença do óxido Fe₃O₄.

As Figura 48: e Figura 49: apresentam também o espectro de fotoemissão associado aos elétrons no nível 2p^{3/2} do Cromo nas amostras nitrocarburizadas a plasma em diferentes temperaturas. Quase não se observa deslocamento do pico, porém a largura observada é relativamente grande, indicando que o cromo se apresenta em estados químicos diferentes.

4.3. Nitrocarburização a Plasma da Liga Metálica AISI H13: Efeito do Tempo de Tratamento.

4.3.1. Introdução

Neste capítulo é apresentado um estudo sobre a influência do tempo de tratamento no processo de nitrocarburização a plasma da liga metálica AISI H13. O tempo de tratamento, assim como a temperatura, é um fator preponderante nos processos de nitretação a plasma, pois sua variação altera principalmente a espessura da camada de compostos e da camada de difusão. A espessura da camada modificada pelo processo de nitretação a plasma, obedece a uma relação exponencial com o tempo para uma dada temperatura. Isso é verificado em vários estudos realizados com diferentes materiais tratados a plasma onde é evidente a influência do tempo de tratamento na espessura e nas propriedades físicas da superfície. [134,124,135]

O objetivo deste experimento é variar o tempo de nitrocarburização a plasma na liga metálica AISI H13, para obter camadas de diferentes espessuras, compostas principalmente pelo carbonitreto ϵ -Fe_{2.3}(C,N). Pretende-se verificar a relação entre a microestrutura, espessura da camada e a resistência a corrosão, em ambientes corrosivos contendo NaCl. Espera-se que camadas mais grossas, compactas e homogêneas, compostas apenas pelo carbonitreto ϵ sejam mais resistentes a corrosão.

A motivação para esse estudo está no fato de esse ser um sistema importante do ponto de vista da física microscópica bem como das aplicações. Além disso, existe pouca literatura abordando a corrosão na liga metálica H13 modificada por plasma, apesar do grande interesse na compreensão das modificações da superfície desse material após o tratamento usando-se plasma pulsado.

4.3.2. Detalhes experimentais

Nesse experimento, as amostras da liga metálica foram preparadas seguindo-se novamente os mesmos procedimentos descritos nos capítulos anteriores, porém agora se variou o tempo de tratamento. A mistura de gases utilizada para este experimento consistiu de Nitrogênio (N₂), Hidrogênio

(H₂) e Metano (CH₄), todos com pureza de 99,99%. Foi usado fluxo constante de 0,35slm (standard liters per minute), com a seguinte proporção: 87,3% de N₂; 9,7% de H₂; 3% de CH₄. Para a geração do plasma foi utilizada uma corrente pulsada de 5A com tensão de 470V. A largura do pulso foi de 50μs. A pressão total da câmara foi ajustada em 1 Torr. Para os testes de corrosão, foi utilizada a técnica de polarização potenciodinâmica. Foram preparados eletrodos com as amostras nitrocarburiadas (6x3 mm² de área). Um fio de platina foi usado como contra-eletródo e um eletródo de calomel saturado (SCE) como eletródo de referência. O eletrólito usado foi uma solução aquosa contendo 0,9% em volume de NaCl. Antes das medidas, o oxigênio da solução foi removido borbulhando-se nitrogênio puro durante uma hora antes de introduzirmos os eletrodos. Para todos os testes eletroquímicos, foi usado um multi-potenciostato VMP gravando o potencial de circuito aberto por 30 minutos e em seguida as curvas de polarização potenciodinâmicas com varredura de 30mV/min em temperatura ambiente. Foi utilizado um multi-potenciostato VMP. O potencial de corrosão foi determinado através das curvas de polarização potenciodinâmicas (I vs. E tomando o ponto de corrente zero). Este valor é similar aquele obtido pela intersecção das linhas de Tafel. A corrente de corrosão (i_{corr}) foi determinada empregando a equação de Stern-Geary: [136,137]

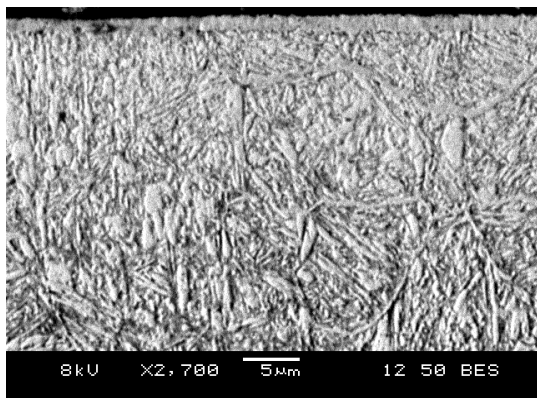
$$i_{corr} = \left[\frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \right] \left[\frac{1}{R_p} \right] \quad (10)$$

onde R_p é a resistência de polarização, definida por $R_p = (\Delta E / \Delta i)$ com $\Delta E \rightarrow 0$, e ΔE sendo o potencial de polarização e Δi sendo a corrente de polarização. Os cálculos foram tomados dos gráficos de i vs. E , tomando-se a inclinação da curva onde $E \rightarrow E_{corr}$ ($\Delta E \rightarrow 0$). Os valores das constantes b_c e b_a são as inclinações catódica e anódica de Tafel respectivamente, extraídas dos gráficos.

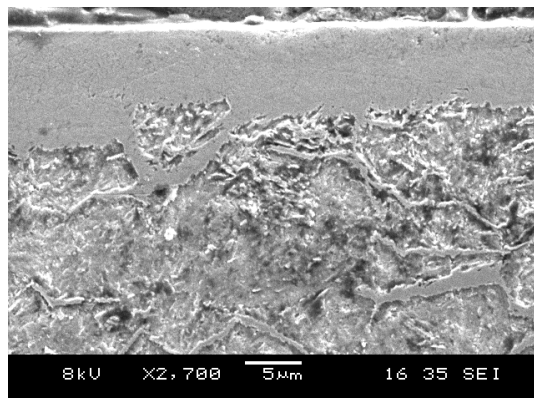
4.3.3. Resultados

4.3.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

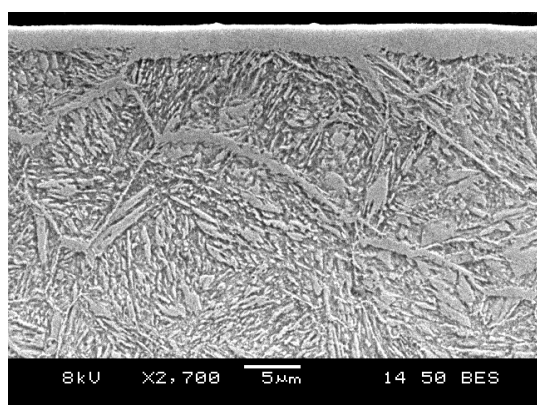
A evolução da microestrutura da superfície, em função do tempo de tratamento, pode ser verificada na Figura 50:. Esta Figura apresenta imagens do perfil da camada superficial modificada pela nitrocarburização a plasma na liga metálica AISI H13.



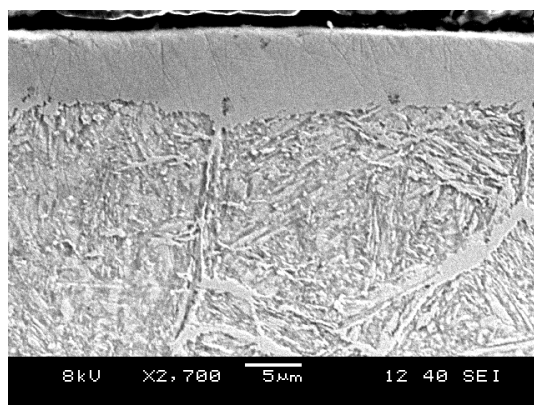
(A) nitrocarburização de 2 horas



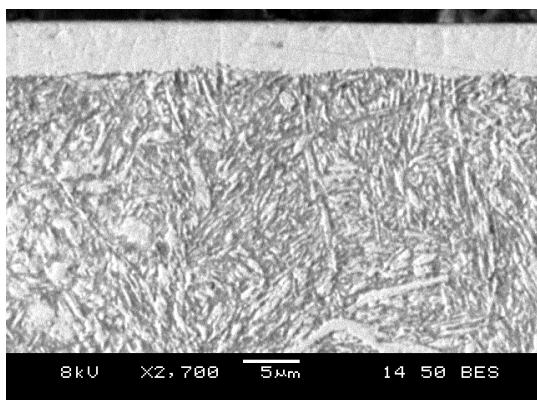
(D) nitrocarburização de 10 horas



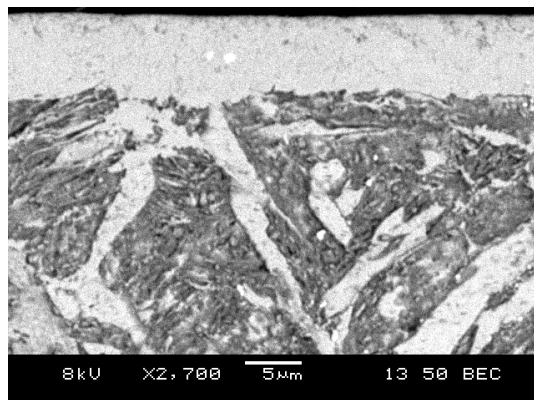
(B) nitrocarburização de 5 horas



(E) nitrocarburização de 15 horas



(C) nitrocarburização de 7 horas



(F) nitrocarburização de 20 horas

Figura 50: Imagens do perfil da camada superficial das amostras, após a nitrocarburização a plasma durante diferentes tempos: (A) 2hr, (B) 5hr, (C) 7hr, (D) 10hr, (E) 15hr e (F) 20hr.

As micrografias permitem verificar a variação da espessura da camada de compostos, em função do tempo de tratamento. Também é possível verificar a uniformidade das camadas, além da presença de precipitados nos contornos dos grãos do material. Pelas imagens, verifica-se um aumento da espessura da camada de compostos com o aumento do tempo de tratamento. Porém, parece haver um limite para o aumento da espessura dessa camada, já que para tempos iguais ou superiores a 10 horas, a espessura da camada de compostos é praticamente a mesma ($\sim 10\mu\text{m}$). Isso é razoável, uma vez que a difusão continua a ocorrer a partir da face interna da camada de compostos para o interior da amostra, aumentando a camada de difusão que continua a receber o nitrogênio à custa da deterioração da camada de compósitos.

4.3.3.2. *Difração de Raios X*

A Figura 51: apresenta os difratogramas das amostras tratadas com diferentes tempos de reparação, ou seja 2, 5, 7, 10, 15 e 20 horas. Também é mostrado o difratograma da liga metálica sem tratamento, contendo apenas o pico mais intenso do padrão de difração para a estrutura da fase cúbica de corpo centrado α -Fe. Nas amostras tratadas com diferentes tempos, as principais fases encontradas foram a α -Fe, γ' -Fe₄N, ϵ -Fe₂₋₃N e CrN. Não foi observada a presença de cementita θ -Fe₃C em nenhuma das amostras analisadas, indicando que a atmosfera de tratamento (plasma) não forneceu carbono em excesso para ocorrer a precipitação dessa fase. Estes resultados mostram a presença de γ' e ϵ , na camada de compostos, independente do tempo de tratamento utilizado. Porém, em todas as amostras, a proporção entre essas duas fases parece sofrer alguma variação, quando analisamos a intensidade relativa do pico (002) próximo a $48^\circ(2\theta)$ da fase γ' . Essa variação também é verificada no pico (111) da fase γ' , que se sobrepõe ao pico (111) da fase ϵ próximo a $41^\circ(2\theta)$ nos difratogramas. Com o aumento do tempo, até o limite de 7 horas, as intensidades relativas desses picos aumentam com o tempo de tratamento e para tempos maiores, os mesmos picos diminuem linearmente com o tempo.

Esse comportamento pode ser entendido em termos da difusão de nitrogênio pela interface entre a camada de compostos e a camada de difusão dentro do material: De acordo com o digrama de fases[7] do sistema Fe-C-N, a formação da fase ϵ pode ocorrer antes da formação da fase γ' . Ad-

mitindo esse fato, após a formação de uma camada homogênea composta pela fase ϵ , a difusão continua a ocorrer a partir da face interna dessa camada homogênea para o interior da amostra. Assim, a zona de difusão continua a receber nitrogênio e carbono à custa da deterioração da camada de compostos. Nesse momento pode ocorrer a formação de precipitados dispersos da fase γ' -Fe₄N, entre a camada homogênea ϵ e a camada de difusão. Com tempos de até 7 horas de tratamento, os picos referentes a fase γ' crescem com relação aos picos da fase ϵ . Para tempos maiores, esses picos decrescem. Isso é atribuído a difusão de nitrogênio proveniente da fase γ' para o interior do material, aumentando a camada de difusão.

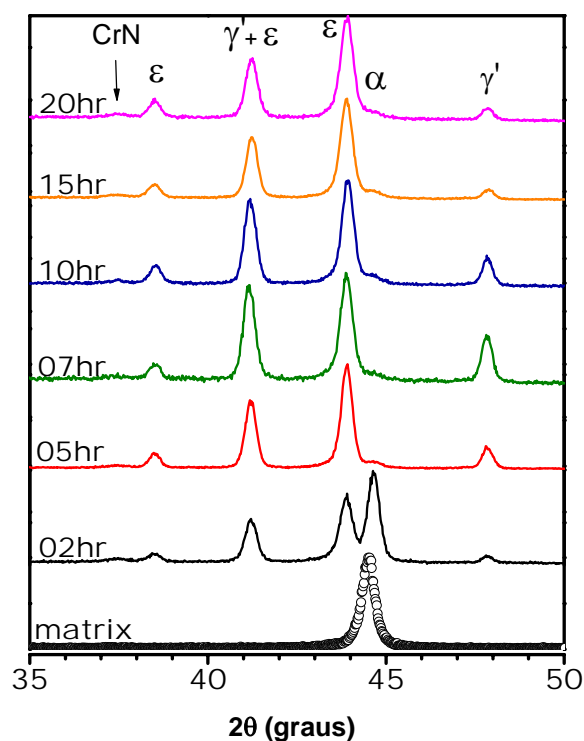


Figura 51: Difratomogramas das amostras do aço H13 nitrocarburizado a plasma com diferentes tempos de tratamento.

4.3.3.3. Medidas de corrosão: Polarização Potenciodinâmica

Os resultados dos testes de corrosão (polarização potenciodinâmica) são apresentados na Figura 52:. O gráfico mostra o comportamento das amostras da liga metálica AISI H13 frente aos processos de corrosão numa solução aquosa de NaCl a 0,9% vol. Os dados são apresentados como

gráficos da variação da corrente em função do aumento do potencial aplicado para as diferentes amostras. Independentemente do tempo de tratamento, o comportamento do aço nitrocarburizado foi melhor do que o aço sem tratamento. Isso é verificado pelo valor da densidade de corrente medida para um valor fixo de potencial. A Figura 53:A mostra esse comportamento. Para dois valores fixos de potencial aplicado, tem-se o valor da densidade de corrente medida. Quanto maior a densidade de corrente, mais processos de corrosão ocorrem. Neste sentido, a Figura 53: mostra que as amostras tratadas com 5 e 7 horas apresentaram os menores valores de corrente de corrosão respectivamente.

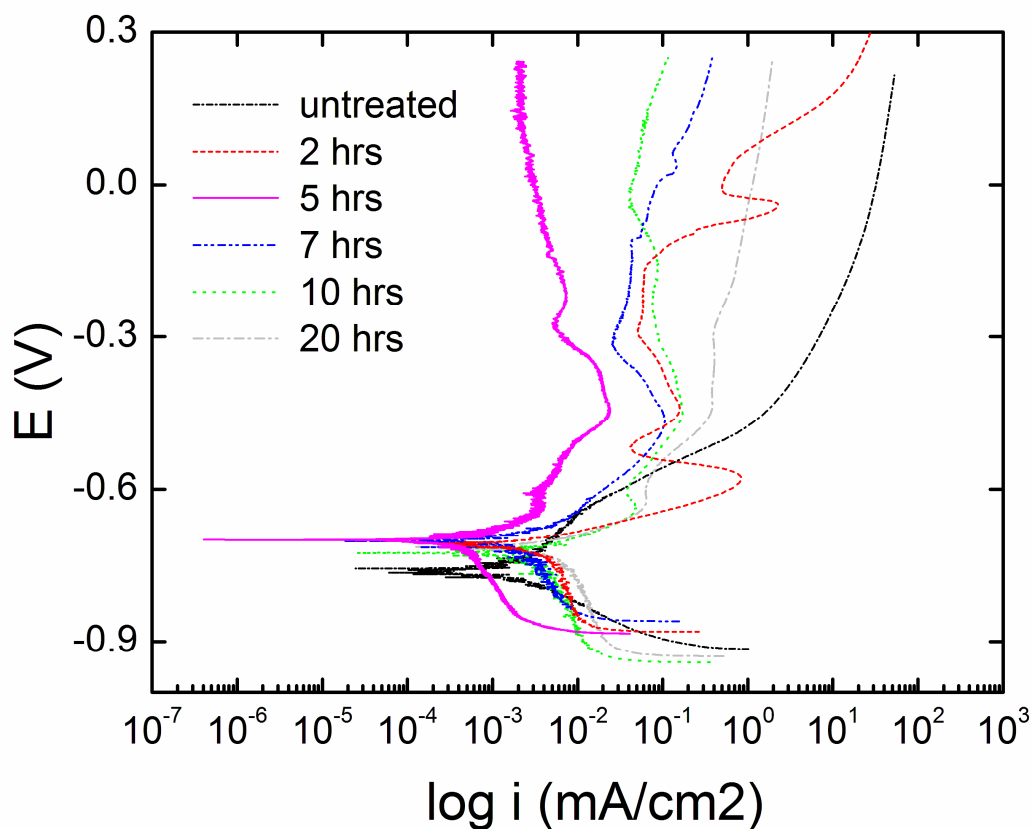


Figura 52: Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras do aço H13 após a nitrocarburização a plasma sob diferentes tempos.

A Figura 53:B apresenta o valor do potencial de corrosão para as diferentes amostras. Quanto mais positivo é o potencial, mais protegido está o material pois os processos de corrosão necessitam de um potencial mais elevado para ocorrerem. O gráfico mostra novamente os melhores resultados

para as amostras tratadas com 7 e 5 horas. Nessas amostras o potencial de corrosão apresentou os valores $-0,53\text{V}$ e $-0,7\text{V}$ respectivamente.

Os resultados obtidos com os testes de corrosão estão de acordo com os resultados de microscopia eletrônica. Correlacionando os dados dessas técnicas, verifica-se que os melhores resultados dos testes de corrosão são atribuídos as amostras cujas imagens apresentam camadas mais homogêneas e uniformes, como é caso das amostras tratadas com 7 e 5 horas. Nas outras amostras a camada de compostos se apresenta com certa porosidade e não uniforme. Nesses casos os testes de corrosão apresentam resultados piores.

A difração de raios X também apresenta uma correlação com os resultados dos testes de corrosão. De acordo com a Figura 51, as amostras cujas intensidades dos picos dos nitretos γ' e ϵ são as maiores, apresentam os melhores resultados frente aos processos de corrosão nos testes de polarização. Isso indica que uma maior quantidade de nitretos na superfície de uma amostra é fundamental para a proteção contra corrosão em solução aquosa de NaCl. Esse comportamento é verificado novamente para as amostras tratadas com 5 e 7 horas de tratamento.

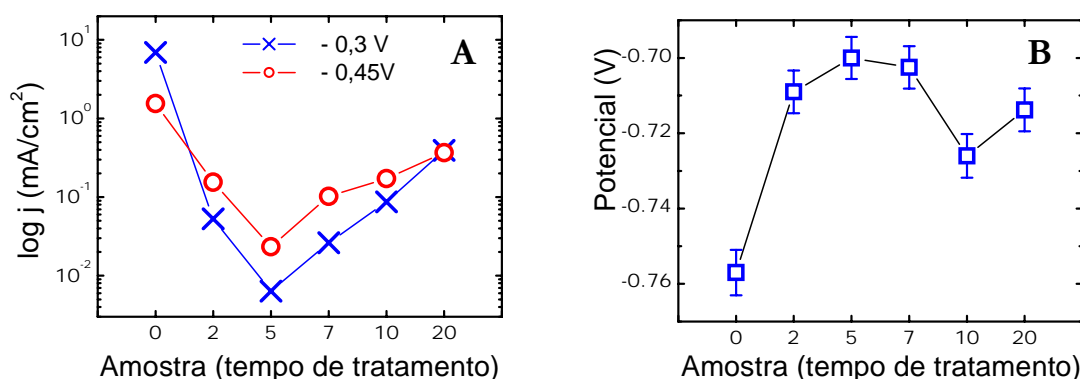


Figura 53: Tempo de nitrocarburização a plasma em função da (A) densidade de corrente e (B) potencial de corrosão.

A explicação para o resultado apresentado nessas amostras está na difusão do nitrogênio e do carbono dentro do material. A quantidade desses elementos dentro do material depende da difusão, mas também depende do tempo de tratamento. Para tempos entre 5 e 7 horas, a camada formada na superfície da liga metálica é compacta e homogênea. Para esses tempos de tratamento, o nitrogênio e o carbono permanecem em grande quantidade na camada de compostos, estabilizando os nitretos que protegem o material.

De acordo com os resultados, o comportamento da resistência a corrosão da liga metálica AISI H13 pode ser explicada levando-se em consideração a microestrutura da camada nitrocarburizada. A Tabela 6: sumariza os parâmetros mais importantes obtidos dos testes de corrosão usando a equação do Stern-Geary.[137,136] Na Tabela são incluídos também a porosidade da camada nitrocarburizada, calculada da seguinte equação:

$$P = \frac{R_{p,s}}{R_{p,c}} \quad (11)$$

Onde $R_{p,c}$ é a resistência de polarização da superfície nitrocarburizada e $R_{p,s}$ é a resistência de polarização do substrato.

Tabela 6: Parâmetros obtidos dos testes de corrosão:

Tempo de Tratamento(hr)	E_{corr} (V) vs. (ECS)	R_p ($\Omega.cm^2$)	Porosidade	I_{corr} ($A.cm^{-2}$)$\times 10^{-6}$	b_a (V/dec)*	b_c (V/dec)
0	-0.720	3795		7	0.111	0.137
2	-0.735	4433	0.6	4.5	0.051	0.413
5	-0.702	15528	0.16	1.1	0.047	0.286
7	-0.71	5462	0.44	6.5	0.131	0.220
10	-0.725	2654	~1	8.4	0.061	0.303
20	-0.714	2342	~1	~10	0.076	0.354

(*) (V/dec): volt by decade of change in current

Quando cortamos as curvas de polarização potenciodinâmicas num potencial constante de -0.3V (veja. 4), as correntes da corrosão da zona passiva podem ser analisadas. A Figura 53:A indica a corrente da corrosão em -0.3V em função do tempo do tratamento.

É possível verificar 3 zonas diferentes de comportamentos da corrosão. Estas zonas podem ser explicadas devido a microstructura das camadas. O material não tratado mostra uma resistência contra corrosão, menor devido à ausencia de elementos passivantes como o nitrogênio e o carbono. Para menores tempos de tratamento (2hr), uma fina camada de compostos é responsável por uma baixa resistência a corrosão. Neste caso, a camada de compostos apresenta muitos poros e em determina-

dos locais não cobre completamente a superfície, como mostra a Figura 54:. Conseqüentemente, o efeito protetor é pobre e a corrosão por pites ocorre em potenciais relativamente baixos.

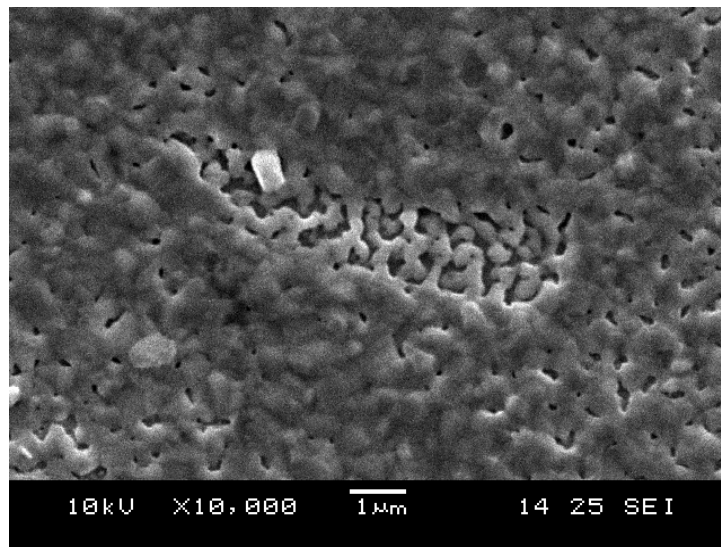


Figura 54: Microscopia eletrônica da superfície de uma amostra de aço H13 nitrocarburizada a plasma por 2hr.

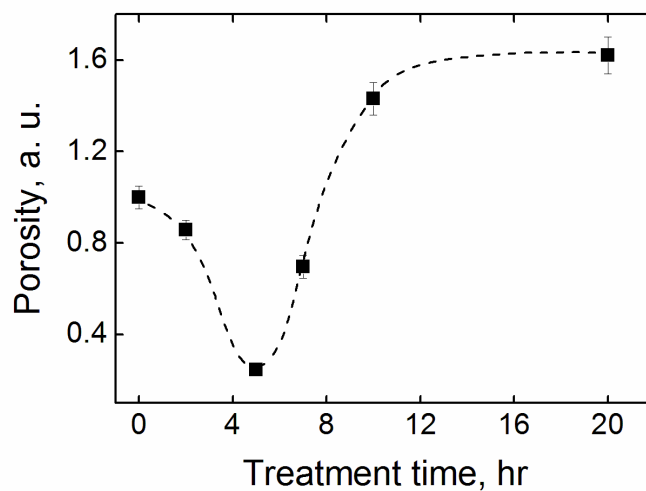


Figura 55: Porosidade das amostras em função do tempo de tratamento.

Para tempos de tratamento intermediários (5hr e 7 horas), uma camada de compostos mais grossa e homogênea é formada, como mostra a Figura 50:B e Figura 50:C. Da análise de difração de raios X, a camada de compostos nestas amostras é rica em $\epsilon\text{-Fe}_{23}(\text{C},\text{N})$ e $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$. Esta condição garante boa resistência a corrosão da superfície. Para tratamentos com tempos maiores (10 e 20 horas), a camada de compostos é mais grossa, mas não é homogênea e contém poros. Além disso, a fase CrN torna-se importante e a concentração de Cr na superfície estabiliza-se em seu máximo após 7 horas do tratamento (veja. 1 e 3, respectivamente). Com base nesses dados, supomos que este tipo de microestrutura porosa com segregação de Cr induz a corrosão.

A Figura 55: mostra um gráfico do valor da porosidade da camada nitrocarburizada em função do tempo de tratamento. O comportamento da porosidade é analogous ao comportamento da densidade de corrente de corrosão (ver Figura 53:). Mesmo com a presença das fases mais passivas como ($\epsilon\text{-Fe}_{23}(\text{C}, \text{N})$ e $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$) na camada nitrocarburizada, para tempos de tratamentos maiores, a porosidade se transforma num parâmetro importante, potencializando os processos de corrosão.

4.4. Nitrocarburização a Plasma da Liga Metálica AISI H13: Nitrocarburização com posterior oxidação a plasma.

4.4.1. Introdução

Tratamentos por plasma, implantação iônica e recobrimentos são métodos efetivos para melhorar a resistência ao desgaste e a corrosão de materiais metálicos.[138,139] Devido ao potencial de aplicação, a utilização da nitrocarburização por plasma como método para aumentar a resistência a corrosão e aumentar a dureza em aços ferramenta é de grande interesse para a indústria metalúrgica. O aço AISI H13, em particular, é usado na fabricação de matrizes e moldes para injeção de plásticos e alumínio, por possuir alta dureza e resistência. No caso do processamento de alguns polímeros, principalmente o PVC, a resistência a corrosão é essencial. Durante o aquecimento e processamento, este polímero libera ácido clorídrico, que reage com a superfície do aço, prejudicando todo o processo caso o aço não possua alta resistência à corrosão.[140]

Evitar ou minimizar os efeitos da corrosão é um grande desafio, uma vez que os materiais processados reagem espontaneamente com praticamente todos os metais e óxidos metálicos, acelerando o desgaste do material.[141,142] Uma opção para proteger o aço contra os processos corrosivos é formar uma camada superficial difundida dura e quimicamente estável, mediante tratamento de nitrocarburização com pós-oxidação usando plasma pulsado.

Estudando a interação entre a superfície modificada e uma solução contendo íons cloreto, pretende-se encontrar a melhor condição experimental para a formação de uma camada superficial capaz de proteger a liga metálica contra a corrosão, sem comprometer a dureza.

Neste capítulo apresentamos os resultados de dureza e resistência a corrosão em uma série de amostras obtidas com diferentes condições de nitrocarburização com subsequente oxidação a plasma da liga metálica AISI H13.

4.4.2. Detalhes experimentais

Nesse estudo, as amostras foram preparadas seguindo-se os mesmos procedimentos descritos na seção 4.1.2. A mistura de gases utilizada no processo de nitrocarburização consistiu de $N_2+H_2+CH_4$ com fluxo constante de 0,35slm (standard liters per minute), na seguinte proporção: 87,3% de N_2 ; 9,7% de H_2 ; 3% de CH_4 . O plasma foi gerado utilizando-se uma corrente pulsada de 5A com tensão de 470V. A largura do pulso foi de 50 μ s. A pressão total da câmara foi ajustada em 1 Torr. Após a nitrocarburização, as amostras permaneciam no forno e eram submetidas ao processo de oxidação a plasma, com o objetivo de gerar uma camada de óxido na superfície. No processo de oxidação, foi usado o gás CO_2 como fonte de oxigênio, à uma pressão média de 1,5 Torr. Nesta série, variou-se a temperatura e o tempo de oxidação a plasma. O resfriamento das amostras foi feito a vácuo, dentro da camara. A apresenta a família de amostras preparadas e seus respectivos parâmetros de processo.

Tabela 7: Condições de preparação das amostras nitrocarburizadas e pós-oxidadas a plasma:

Amostra	Nitrocarburização por 4 horas (88% N_2 +9% H_2 +3% CH_4)	Oxidação a 450°C com 100% CO_2
	Temperatura °C	Tempo (min.)
1	480	120
2	500	120
3	520	90
4	500	36
5	520	36

As amostras foram analisadas por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, medidas de dureza e testes eletroquímicos de corrosão. Para os testes de corrosão, foi utilizada a técnica de polarização potenciodinâmica. Foram preparados eletrodos com as amostras nitrocarburizadas (6x3 mm² de área). Um fio de platina foi usado como contra-eletrodo e um eletrodo de calomel saturado (SCE) como eletrodo de referência. O eletrólito usado foi uma solução aquosa contendo 0,9% em volume de NaCl. Antes das medidas, o oxigênio da solução foi removido borbulhando-se nitrogênio puro durante uma hora antes de introduzirmos os eletrodos. Para todos os testes eletroquímicos, foi usado um multi-potenciostato VMP gravando o potencial de circuito aberto por 30 minutos e em seguida as curvas de polarização potenciodinâmicas com varredura de 30mV/s em

temperatura ambiente. O potencial de corrosão foi determinado através das curvas de polarização potenciodinâmicas (I vs. E tomando o ponto de corrente zero). Este valor é similar aquele obtido pela intersecção das linhas de Tafel. A corrente de corrosão (i_{corr}) foi determinada empregando a equação de Stern-Geary: [137, 136]

4.4.3. Resultados

4.4.3.1. *Difração de Raios X*

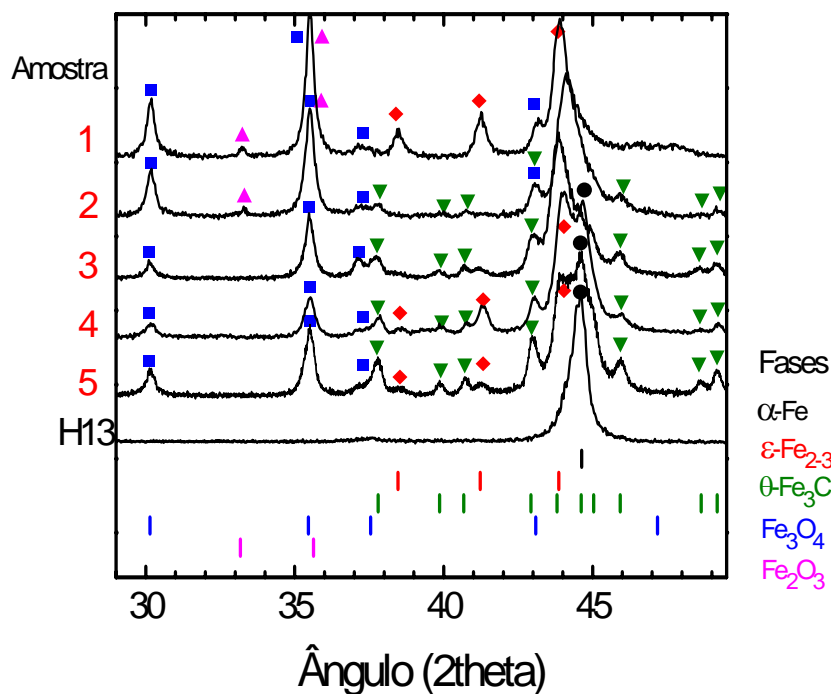


Figura 56: Difrátogramas das amostras do aço H13 nitrocarburizado e oxidado a plasma.

A Figura 56: mostra os difratogramas do aço H13 sem tratamento e das amostras nitrocarburizadas e pós-oxidadas a plasma sob diferentes condições. Devido a introdução de carbono, nitrogênio e oxigênio durante o tratamento, as fases identificadas na superfície do aço foram a α -Fe, γ' -Fe₄N, ϵ -

$\text{Fe}_{2-3}(\text{C},\text{N})$, $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ (cementita) e os óxidos de ferro Fe_2O_3 (hematita) e Fe_3O_4 (magnetita). Pode ser notado que os picos referentes à fase Fe_3O_4 estão presentes em todas as amostras, indicando a presença dessa fase na superfície do aço. A fase $\alpha\text{-Fe}$ também é verificada em todas as amostras tratadas. Em algumas amostras ocorre a formação da fase $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}(\text{C},\text{N})$ e da fase $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$. Analisando os difratogramas das amostras ox1 e ox2, que foram nitrocarburizadas com menor temperatura (480°C e 500°C) e maior tempo de oxidação, verifica-se a presença dos óxidos Fe_3O_4 (magnetita) e Fe_2O_3 (hematita). Esta última em menor quantidade. A amostra ox1 apresentou também a fase $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}(\text{C},\text{N})$ enquanto que a amostra ox2 apresentou pequena quantidade da fase $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$. As amostras ox3, ox4 e ox5 foram nitrocarburizadas com maior temperatura (520°C) e menores tempos de oxidação (90 e 36 minutos). O difratograma destas amostras revelou a presença das fases $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}(\text{C},\text{N})$, $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ (cementita) e Fe_3O_4 (magnetita) além da fase α da matriz do aço H13.

4.4.3.2. *Microscopia Eletrônica de Varredura*

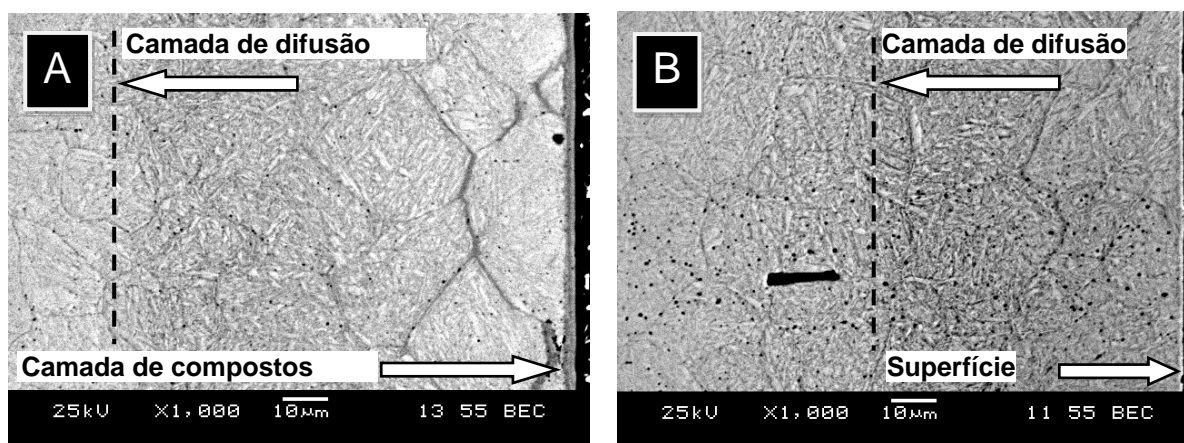


Figura 57: Micrografia do perfil da superfície do aço H13 (A) Com camada de compostos, correspondendo as amostras 1, 2 e 3; (B) Sem camada de compostos, correspondendo as amostras 4 e 5.

A Figura 57: mostra as imagens do perfil da superfície no aço H13 nitrocarburizado e pós-oxidado, obtidas através de microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 57:A, é possível verificar a presença de uma fina camada de compostos na superfície mais externa, seguida por uma zona de difusão contendo carbono e nitrogênio. Esse tipo de camada foi obtida nas amostras 1, 2 e 3. A

Figura 57:B, apresenta um perfil de camada contendo apenas zona de difusão. Esse tipo de camada foi obtida nas amostras ox4 e ox5. A redução da camada nitrocarburizada, apresentada nas amostras ox4 e ox5 pode ser associada a formação da fase cementita após a nitrocarburização. A cementita se forma devido a um excesso de carbono na atmosfera de tratamento. O carbono em excesso pode reduzir o potencial de nitrogênio na superfície do aço, fazendo com que menos nitrogênio difunda para o interior do material. Após a precipitação da cementita, o carbono não consegue difundir para regiões mais profundas, permanecendo em excesso na superfície do aço, diminuindo a profundidade da zona de difusão na camada modificada.[11,7,113]

4.4.3.3. *Medidas de micro-dureza*

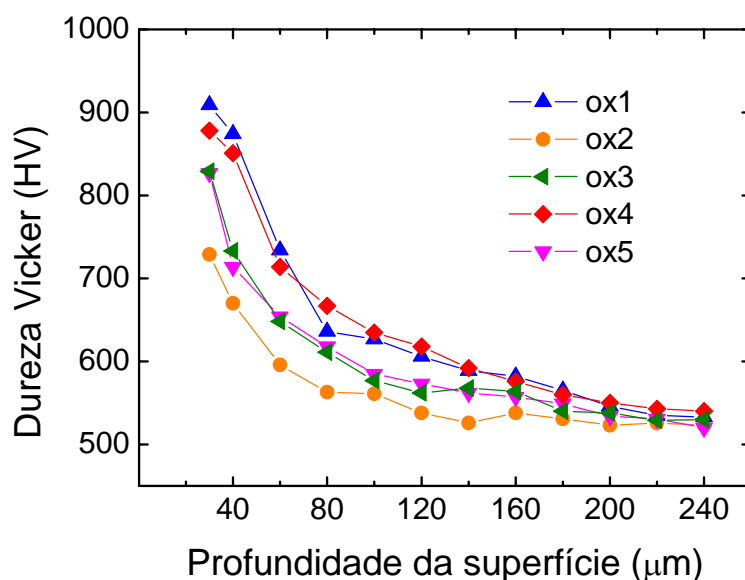


Figura 58: Dureza Vickers em função da profundidade medida, para o aço H13 nitrocarburizado e pós-oxidado a plasma sob diferentes condições.

A Figura 58: mostra a dureza Vicker em função da profundidade medida no perfil da camada superficial do aço H13. O que se observa é um aumento na dureza da superfície devido ao tratamento a plasma. Nas condições experimentais, os maiores valores de dureza foram obtidos nas amostras ox1 e ox4. Esse resultado pode ser justificado pela presença da fase $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}(\text{C},\text{N})$ na superfície dessas amostras. As amostras 3 e 5 apresentaram dureza menor que pode ser associado a presença da fase cementita, o que diminui a dureza da superfície nessas amostras. [43] A amostra ox2 apresentou o

menor aumento de dureza dentre todas as amostras analisadas. A presença de grande quantidade de óxidos na superfície dessa amostra justifica esse resultado.

4.4.3.4. *Medidas de corrosão: Polarização Potenciodinâmica*

A Figura 59: mostra as curvas de polarização potenciodinâmica das amostras estudadas. O gráfico mostra o valor do potencial aplicado entre os eletrodos em função do valor de corrente por unidade de área em escala logarítmica medida pelo potenciostato. De um modo geral, o potencial de corrosão indica o início das reações de corrosão nas amostras e seu valor corresponde ao ponto de menor corrente na curva. Quanto maior é o potencial de corrosão, mais protegido está o aço. A corrente por sua vez é um indicador da velocidade das reações de corrosão, ou seja, maior corrente, maior corrosão.

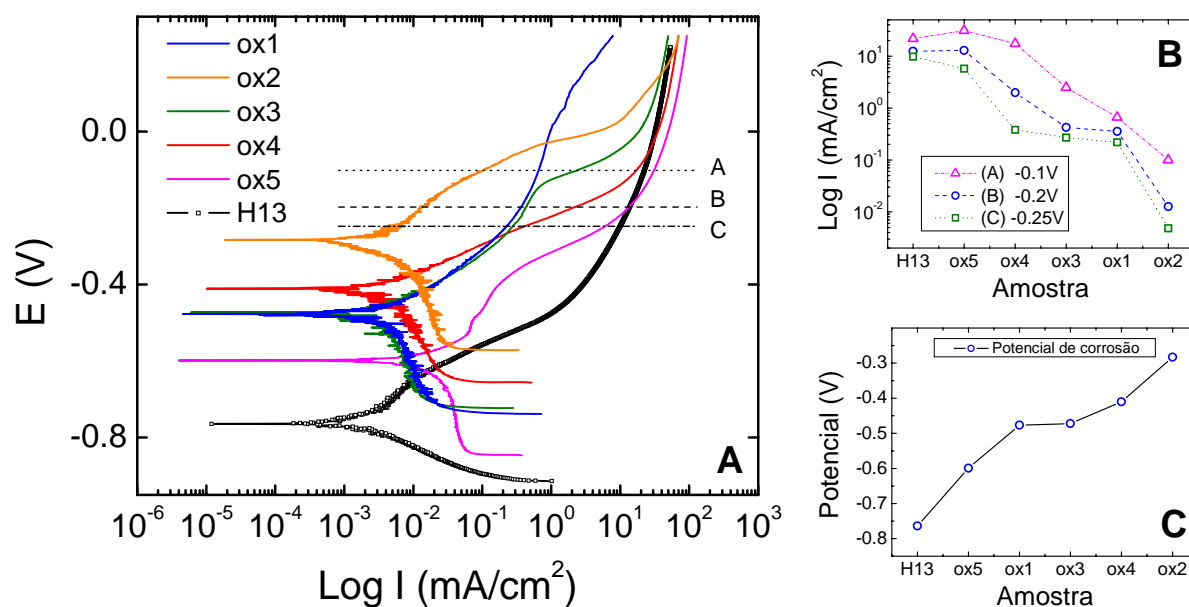


Figura 59: (A) Curvas de polarização potenciodinâmica do aço H13 nitrocarburizado e pós-oxidado em diferentes condições; (B) Corrente de corrosão medida para diferentes valores de potencial nas amostras tratadas; (C) Potencial de corrosão obtido para as diferentes amostras analisadas.

Os resultados mostram que, todas as amostras do aço H13 nitrocarburizado e pós-oxidado apresentaram melhores respostas a corrosão quando comparados com o aço sem tratamento. A Figura 59:B apresenta os valores da corrente de corrosão para os potenciais de -0,1V, -0,2V e -0,25V.

Os menores valores de corrente são obtidos com a amostra ox2, seguido pela amostra ox1. Este resultado pode ser atribuído a presença de grande quantidade de óxidos na amostra ox2 e da presença da fase ϵ na amostra ox1. A Figura 59:C mostra o potencial de corrosão obtido para as amostras analisadas. Novamente a amostra ox2 apresenta o melhor resultado devido a presença de magnetita na superfície dessa amostra. Analisando-se os dados das medidas de corrosão, verifica-se, dentre todas as amostras tratadas, que os melhores resultados foram obtidos com as amostras ox1, ox2 e ox4. Uma explicação para esse comportamento pode ser atribuída ao maior tempo de oxidação a que foram submetidas essas amostras e a uma combinação da fase ϵ e do óxido de ferro (magnetita) observados na superfície dessas amostras após o tratamento a plasma.

5. CONCLUSÕES

O presente estudo mostra que é possível controlar as propriedades da superfície da liga metálica AISI H13 através da nitrocarburização com plasma pulsado. Essa modificação melhora substancialmente as propriedades de dureza e resistência do material, através da modificação física da superfície pela incorporação de carbono e nitrogênio. Esses elementos dão origem a formação de nitretos e carbonitretos, responsáveis pela mudança das características físicas e químicas do material, formando uma camada homogênea, compacta e mono-fásica a temperaturas relativamente baixas (500°C).

Podemos concluir, com base nos resultados da seção 4.1, que a constituição da camada de compostos é muito sensível à quantidade de carbono da atmosfera de tratamento. A adição de pequenas quantidades de metano na atmosfera contribui para a incorporação de diferentes quantidades de carbono na camada de compostos da liga metálica AISI H13. Neste sentido, o carbono contribui para a formação da fase ϵ , de acordo com o diagrama de fases do sistema Fe-C-N. Isso foi observado em amostras tratadas com $[\text{CH}_4]/[\text{CH}_4+\text{N}_2+\text{H}_2]=1, 2, \text{ e } 3\%$ na mistura que compunha o plasma. Nestas condições, a concentração de carbono na superfície foi de 4,4 wt.%, 3 wt.% e 2,6 wt.% respectivamente e foi observada a formação de uma camada de compostos na superfície mais externa, seguida por uma zona de difusão contendo carbono e nitrogênio que aumentam de espessura com o aumento no teor de CH_4 no plasma.

Entretanto, a adição excessiva de metano no plasma, favoreceu a formação de cementita na superfície, devido ao excesso de carbono. Isso foi verificado experimentalmente em amostras tratadas com teores maiores ou iguais a 4% de CH_4 no plasma, correspondendo a 7,35wt.% de carbono na superfície. A formação dessa fase impede a incorporação subsequente de nitrogênio e reduz a taxa de crescimento da camada de compostos e consequentemente da camada de difusão. Isso é verificado pela baixa concentração de nitrogênio encontrada na superfície (3,76 wt.%). Nestas condições e também para o caso onde não era usado o CH_4 , ou seja, quando era usado um plasma de N_2+H_2 , nenhuma camada de compostos foi observada e neste último caso, a espessura da zona de difusão foi reduzida.

Camadas mais duras e mais resistentes contra corrosão são obtidas com alta concentração de nitrogênio e baixa concentração de carbono. Essa condição é observada na amostra contendo 2,61

wt.% de C e 5,41 wt.% de N, tratada com 3% de CH_4 na câmara de tratamento. Nessa amostra, uma camada compacta e homogênea, com até $6\mu\text{m}$ de espessura, composta pela fase $\varepsilon\text{-Fe}_{2.3}(\text{C},\text{N})$.% foi obtida. Para as amostras tratadas com maior quantidade de CH_4 , a dureza e a resistência da superfície também são melhoradas, porém com menos intensidade devido à precipitação da fase $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ cementita, que se forma devido ao acúmulo de carbono na superfície do aço. A fase θ , é indesejável, pois sua presença juntamente com outras fases causa aumento das tensões internas nas interfaces entre as fases devido às diferenças entre os parâmetros de rede ($c=4,35\text{\AA}$ para a fase ε e $c=6,73\text{\AA}$ para a fase θ). Isso torna a superfície quebradiça, diminuindo sua resistência. Com estes resultados, concluímos também que existe uma relação complexa entre quantidade de CH_4 adicionada na atmosfera de tratamento e a quantidade de carbono e nitrogênio que é incorporada na superfície do material. Aumentando-se a quantidade de CH_4 na atmosfera de tratamento, não significa aumentar a quantidade de carbono dentro do material. Nesse sentido podemos considerar dois ambientes distintos: O primeiro ambiente seria o plasma onde se tem lugar a dissociação e ativação das espécies da mistura de gás, através dos eventos decorrentes das colisões entre íons e elétrons acelerados pelo campo elétrico proveniente da diferença de potencial na câmara. O segundo ambiente seria o material a ser tratado, onde os compostos intermetálicos irão se formar. Fazendo a interface entre estes dois ambientes, temos a superfície do material, que está em contato com a atmosfera de tratamento. O plasma é o ambiente mais complexo devido à dificuldade no entendimento dos eventos que ocorrem nesse ambiente. Intuitivamente, seria razoável encontrar mais carbono no material a medida que se usa mais CH_4 no plasma, porém os dados mostram que mesmo adicionando mais CH_4 , a concentração de carbono no material pode cair. Esse comportamento está relacionado com a incorporação de nitrogênio no material, uma vez que a concentração desse elemento aumenta com a adição de CH_4 , até certo limite. Nesse sentido o carbono auxilia na incorporação de nitrogênio, contribuindo para a formação da fase ε com alto conteúdo de nitrogênio. A fase ε possui estrutura hexagonal, com os átomos de nitrogênio ocupando 1/3 dos sítios octaédricos. Com a adição de carbono, o mesmo ocupa os sítios octaédricos restantes na estrutura, estabilizando a mesma e retendo o nitrogênio. Este resultado é reforçado pela observação feita por Slicke[7] e Bell[11] do diagrama de fases ternário Fe-C-N.

A relação entre a dureza e a concentração relativa de carbono e nitrogênio na superfície das amostras, sem considerar a quantidade de CH_4 adicionada ao plasma, permite-nos afirmar que maior dureza está diretamente relacionada com maior concentração de nitrogênio no material. Portanto,

tomando como base o diagrama de fases Fe-C-N das páginas 23 e 69, conclui-se que a informação relevante não é a quantidade exata de CH₄ que se deve adicionar no plasma, mas sim, a concentração de nitrogênio que a amostra possui.

Tomando-se os resultados da seção 4.2, concluímos que a microestrutura e a concentração relativa dos principais elementos da superfície, confirmam o diagrama de fases do sistema Fe-C-N. A espessura da camada de compostos é maior para as amostras tratadas com menor temperatura (500°C e 525°C). Nessas condições, a concentração de nitrogênio é relativamente alta, dando condições para a formação da fase ϵ -Fe_{2,3}(C,N), que é predominante. Concluímos que a concentração de nitrogênio na superfície é alta e com menor temperatura, a difusão também é menor, fazendo com que o nitrogênio permaneça na superfície em concentração suficientemente alta a ponto de ser formada uma camada homogênea ϵ . Aumentando-se a temperatura de tratamento (550°C), uma mistura das fases ϵ , γ' e CrN é detectada na superfície da liga metálica. Nessa temperatura, a concentração relativa de nitrogênio decresce, explicando a diminuição da quantidade da fase ϵ e o aumento da fase γ' na superfície. Este tipo de camada é indesejável, uma vez que o “stress” entre os grãos, ocasionado pela diferença entre os parâmetros de rede das duas fases deixa a camada fragilizada. A 575°C, a fase α -Fe (martensita) é observada no difratograma, indicando a menor espessura da camada de compostos formada na superfície dessa amostra (os raios X atravessam a camada de compostos, atingindo o substrato). Para temperaturas mais elevadas (590°C), nenhuma camada de compostos é observada e o difratograma mostra a presença da fase α -Fe do substrato juntamente com a fase θ -Fe₃C como sendo as fases predominantes. Nos espectros de XPS, não foi observado deslocamento dos picos dos principais elementos, indicando que não houve mudança no estado químico (ligações químicas) dos átomos de C, N, Cr e Fe com a variação da temperatura de tratamento.

A influência do tempo de nitrocarburização a plasma no comportamento da corrosão da liga metálica AISI H13 foi estudada na seção 4.3. Todas as amostras tratadas mostraram um comportamento melhor frente a corrosão quando comparadas ao aço H13 sem tratamento. Dentre as amostras nitrocarburizadas, foram observados três comportamentos diferentes com relação a corrosão, dependendo do tempo do tratamento. Em tempos menores, uma fina camada de compostos mostrou baixa resistência contra corrosão. Em tempos intermediários de tratamento, uma camada de compostos mais grossa e homogênea se formou, garantindo melhor resistência a corrosão do material. Finalmente, para tempos maiores, foram obtidas camadas de maior espessura, porém, as mesmas não eram homogêneas e apresentaram porosidade, diminuindo a resistência contra corrosão. A baixa

resistência contra corrosão nessas amostras é diretamente atribuída a ocorrência de poros na superfície, que propicia maior área de contato entre a superfície tratada e o meio corrosivo.

Dos resultados apresentados na seção 4.4, conclui-se que a nitrocarburização com subsequente pós-oxidação com plasma pulsado no aço H13 acarreta aumento da dureza e da resistência a corrosão. A incorporação de pequenas quantidades de átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio pela superfície da liga metálica permite a formação de uma camada de compostos com estrutura mais estável no que concerne a habilidade de reação com íons cloreto, se comparamos com a superfície da mesma liga metálica, sem a adição de carbono e nitrogênio. O melhor resultado de dureza foi obtido com nitrocarburização a 480°C e a 500°C onde prevaleceu a formação da fase $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}(\text{C,N})$. Com relação à resistência a corrosão, o melhor comportamento foi observado nos aço H13 pós-oxidado a plasma por 120 e 90 minutos respectivamente. Com esses resultados, concluímos que a formação de uma camada superficial composta pela fase $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}(\text{C,N})$ e por óxidos de ferro Fe_3O_4 (magnetita) pode ser obtida via tratamento com plasma pulsado, causando aumento da dureza e da resistência a corrosão no aço H13. Os resultados mostram que a resistência à corrosão aumenta com o tratamento de pós-oxidação a plasma, devido a formação de uma camada de magnetita na superfície do aço tratado. A magnetita é um óxido estável e sua alta entalpia de formação, garante a proteção da superfície contra a corrosão. Maior dureza e resistência a corrosão foi obtida no aço apresentando uma camada homogênea e compacta, de carbonitreto $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}(\text{C,N})$ na superfície, contendo ~2,6 wt.% de carbono e 5,4 wt.% de nitrogênio. Nesse caso, a camada de óxido (magnetita), seguida logo abaixo por uma camada homogênea ϵ , atuam em conjunto como agentes de proteção contra corrosão da liga metálica AISI H13.

Finalmente, podemos concluir, com base nos resultados obtidos, que a nitrocarburização a plasma, seguida ou não de oxidação a plasma, melhoram significativamente as propriedades de dureza e resistência a corrosão. Também concluímos que os melhores resultados são obtidos quando se forma uma camada homogênea e compacta na superfície do aço.

6. APÊNDICE

6.1. O que é Aço

Os aços são ligas metálicas formadas por ferro e carbono. Agregando-se pequenas quantidades de outros elementos, tais como, silício, manganês, cromo, níquel, molibdênio, etc., é possível conferir propriedades especiais ao material.[143] Para facilitar a compreensão vamos adotar a idéia básica de que os átomos são como pequenas esferas, utilizando apenas seus diâmetros.

6.1.1. Estrutura atômica do ferro puro

Uma vez que o ferro é o principal constituinte do aço, iniciaremos com o entendimento da estrutura atômica do ferro puro sem elementos de liga e considerando o caso ideal de uma estrutura cristalina sem defeitos. O átomo de ferro tem diâmetro atômico de $\sim 2,5 \text{ \AA}$. [143] O ferro aparece em cristais de diversas formas cristalinas, designadas pelas letras do alfabeto grego, alfa, gamma e delta (α , γ , δ), diferenciadas através do tipo de rede formada, dependendo da temperatura e do parâmetro de rede.[143] A Figura 60:a apresenta um esquema da estrutura γ do ferro, onde os átomos, estão dispostos numa rede espacial constituída de muitas células cúbicas de face centrada, das quais uma é representada na Figura 60:b.

A característica mais importante da rede é o comprimento da aresta da célula elementar, também chamado de parâmetro de rede e representado por “ a ”. O parâmetro de rede dessa célula elementar é $a \cong 3,6 \text{ \AA}$. Já na Figura 61:a é representado um esquema para a estrutura α do ferro. A célula elementar na Figura 61:b também é cúbica, mas em vez das superfícies, é o centro do cubo que está ocupado por um átomo e, portanto esta é chamada de rede cúbica de corpo centrado (α). O parâmetro de rede da célula elementar da Figura 61:b é $a \cong 2,9 \text{ \AA}$. Em vista disso a célula elementar do ferro α é menor do que a do ferro γ [143]

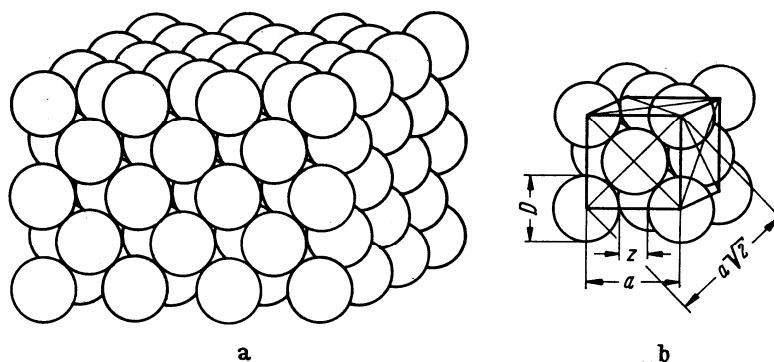


Figura 60: a) Esquema da disposição dos átomos no ferro γ ; b) Célula elementar do ferro γ . [143]

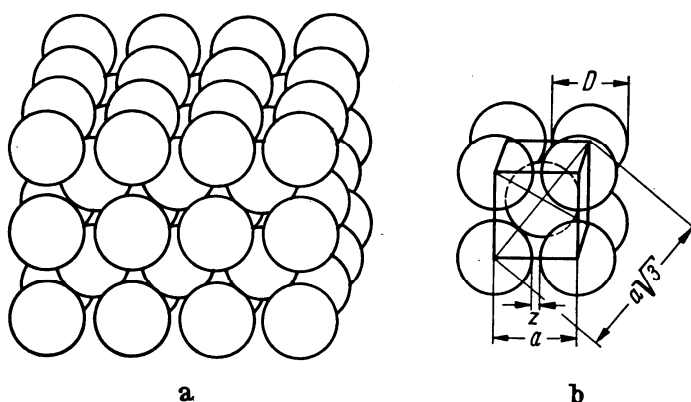


Figura 61: a) Disposição regular dos átomos no ferro α ; b) Célula elementar do ferro α . [143]

6.1.2. Transformações de fase no ferro puro

Como foi visto, o ferro pode assumir várias estruturas de rede. Sob pressão atmosférica, o que determina a estrutura do ferro é a temperatura. Em baixas temperaturas prevalece o ferro α que a 911°C recristaliza formando a fase γ que se transforma novamente em ferro α a 1392°C , mas que agora, para diferenciar, é chamado de ferro δ e se funde a 1536°C . Ambas as redes espaciais do ferro possuem faixas de temperatura em que são estáveis.

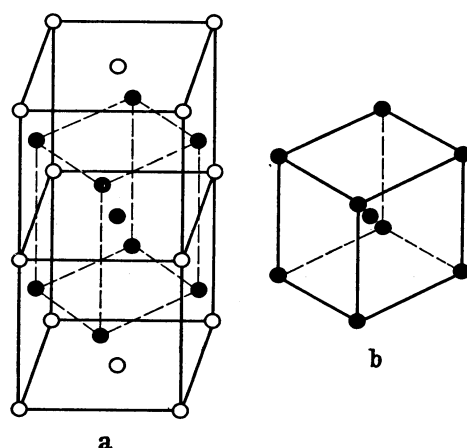


Figura 62: Transformação γ em α pelo deslocamento dos átomos de ferro; a) Duas células elementares sobrepostas do ferro γ (cfc); b) Célula elementar resultante do ferro α (ccc).[143]

Na recristalização, os átomos se movimentam por curtas distâncias, que são frações do parâmetro de rede. Para entender a transformação, analisamos a Figura 62:a onde se verificam duas células elementares do ferro γ sobrepostas. Pode-se reconhecer que os átomos dos centros das superfícies formam uma célula unitária cúbica de corpo centrado de dimensões menores. Se esta célula, representada na Figura 62:a por linhas tracejadas, se contrair um pouco em sua altura e se dilatar um pouco em largura e profundidade, teremos uma célula elementar de ferro α . Quando é alcançada a temperatura de transformação, os átomos saltam repentinamente para suas novas posições.[143]

6.1.3. Estrutura de uma amostra de ferro

A estrutura atômica real de uma peça de ferro não é tão bem ordenada como foi descrito até agora. A primeira observação a ser feita é que uma barra de ferro se compõe de muitos cristais pequenos, unidos entre si, chamados cristalitos ou grãos, representados na Figura 63:. Isso ocorre por que os átomos desordenados do metal em fusão passam a constituir, com a solidificação, uma rede espacial ordenada. Inicialmente algum átomo teve de se unir a outro para formar o ponto de partida da rede cristalina formando um núcleo de cristalização que cresceu, aglomerando outros átomos.

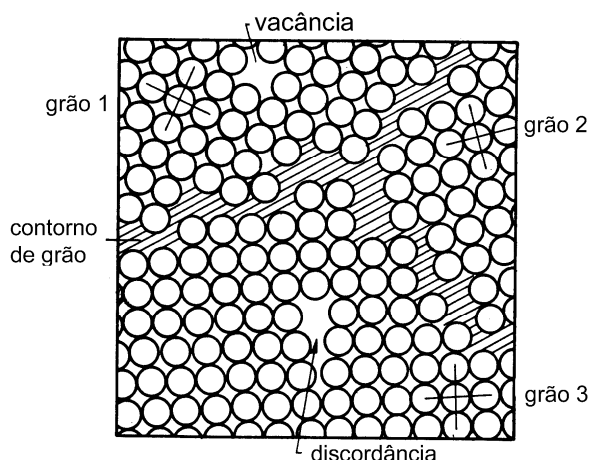


Figura 63: Contornos de grão formando a união entre grãos cristalinos com diferente orientação espacial de rede; outros defeitos de rede, como discordância e vacância[143].

Devido às direções de cristalização das redes nos núcleos serem ocasionais e variarem de núcleo para núcleo, as redes espaciais dos diversos grãos não se justapõem perfeitamente. Num cristal real, as redes estão inclinadas uma em relação às outras, o que causa uma zona desordenada chamada de contorno de grão, apresentando largura igual a poucos átomos entre um grão e outro, como mostra a Figura 63:. Além disso, os grãos cristalinos em si também não são livres de imperfeições, podendo apresentar linhas de discordância na rede e vacâncias, como é mostrado na Figura 63:. O número de vacâncias aumenta com a temperatura, pois os átomos oscilam violentamente e é mais provável que saltem para um interstício da rede ou em direção à superfície. Vacâncias são imperfeições puntiformes, em contraste com linhas de discordância e superfícies de contorno de grão. [143]

6.1.4. Estrutura de um aço

O aço é uma liga metálica constituída por átomos de ferro, carbono e outros elementos que podem ser adicionados para modificar algumas propriedades da liga. Com exceção do ferro, os átomos que compõe a liga são chamados de elementos de liga e são dissolvidos uniformemente no aço

em fusão durante o processo de fabricação. A Figura 64: mostra o esquema de um aço contendo átomos de ferro juntamente com outros elementos de liga constituindo a rede.

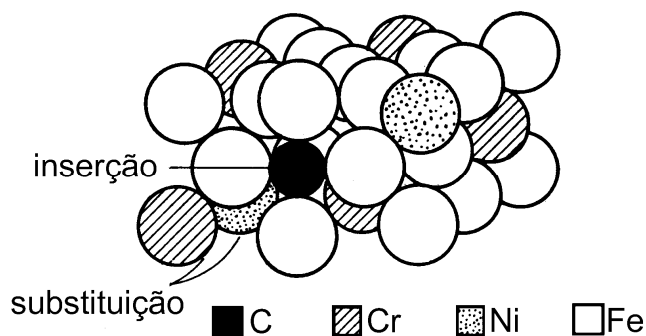


Figura 64: Esquema de um cristal misto γ : aço com 0,1% de C, 18% de Cr e 8% de Ni[143].

Se os átomos de liga possuir, aproximadamente o mesmo diâmetro que os átomos de ferro, eles simplesmente ocupam o lugar do ferro na rede cristalina. O resultado é um cristal misto por substituição. A Figura 64: apresenta um esquema com átomos de níquel e de cromo, com diâmetro atômico $\sim 2,5 \text{ \AA}$, como exemplos de elementos de liga que formam cristais mistos por substituição com o ferro. Por outro lado, se os átomos do elemento de liga forem pequenos, podem ser dispostos entre os átomos de ferro na rede, ocupando os espaços interatômicos ou interstícios. Neste caso fala-se de cristais mistos por inserção. O carbono, que possui diâmetro atômico de $\sim 1,5 \text{ \AA}$, forma um cristal misto por inserção na rede do ferro como mostra a Figura 64:.

Em um cristal podem ocorrer substituição e inserção simultaneamente. Assim, num aço inoxidável, átomos dos elementos de liga, como o cromo e o níquel, substituem os átomos de ferro na rede, enquanto que átomos de carbono e nitrogênio são inseridos nos espaços interatômicos.

A inserção de átomos maiores que os espaços interatômicos causam deformações na rede, que se torna maior à medida que aumenta o número de átomos inseridos e que limita a solubilidade da rede para o elemento de liga. Uma vez que os átomos oscilam mais violentamente com o aumento da temperatura, os espaços interatômicos aumentam. O resultado é uma capacidade de recebimento maior da rede espacial do ferro em relação a átomos de liga, ou seja, a solubilidade aumenta com o aumento da temperatura.[143]

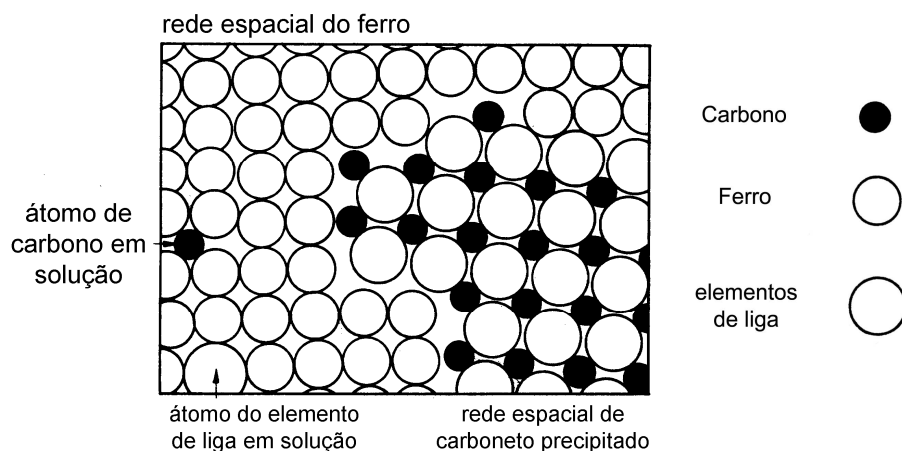


Figura 65: Esquema de um carboneto de elemento de liga, precipitado fora da rede espacial do Fe[143].

Se os átomos dos elementos de liga diferem muito dos de ferro em seu tamanho, então dificilmente ficarão distribuídos no ferro sólido, apesar de seus átomos estarem dissolvidos no ferro em fusão. Dado a sua dimensão, esses elementos não são depositados nos pontos da rede ou nos espaços interatômicos, e têm que se unir fora desta em espaços separados. Neste caso, eles se combinam com o ferro ou outros elementos de liga formando uma rede própria, resultando em pequenos cristallitos entre ou dentro dos grãos cristalinos do ferro. Como exemplo temos o carbono que é dissolvido no ferro até cerca de 0,02% sob forma de um cristal misto por inserção. Acima desse limite, átomos de carbono não serão mais inseridos, porém se combinam com o ferro e outros metais de liga formando carbonetos. Estes ficam depositados nos contornos de grão na forma de pequenos cristallitos com rede cristalina própria, como mostra a Figura 6.

6.2. Aspectos metalúrgicos do aço H13

Como principais propriedades dessa classe de aço podemos citar como fundamentais a temperabilidade, resistência ao desgaste, tenacidade e resistência a fadiga mecânica. A seguir são apresentadas de maneira breve, cada uma dessas propriedades.

Temperabilidade: A temperabilidade é uma fator importante para que o aço possa adquirir propriedades homogêneas após o tratamento térmico. Ao sofrer esforços durante o ciclo operacional, caso não haja uniformidade nas propriedades mecânicas surgem então, variações em tensões internas capazes de gerar desgaste prematuro e até ocorrências de trincas. A temperabilidade pode ser avaliada, tomando-se o tempo necessário para ocorrer uma mudança de fase no material a uma determinada temperatura. Os aços da classe H, em especial o H13 possuem extrema temperabilidade. Para esse aço, quanto maior for o intervalo de tempo para o aparecimento de fases a partir da fase austenita, maior será a temperabilidade. Por exemplo, a 700°C, o tempo necessário para aparecer a primeira fase além da austenita é de 1 hora. Em comparação com o aço 4340 o tempo necessário para o aparecimento da primeira fase além da austenita, já presente na temperatura de 700°C é menor que 1 minuto. Portanto quanto mais tempo se tem para o aparecimento das fases mais temperável é o aço. Assim fica bem demonstrado que para o aço H13, o tempo mínimo de aparecimento das fases além da austenita é de pelo menos 1,0 hora, bem maior que 1,0 minuto para o 4340. Concluindo assim a extrema temperabilidade do aço H13.[144]

Dureza e resistência ao desgaste: A resistência de uma liga metálica está intimamente ligada a dureza de sua superfície. Para aumentar a vida útil de uma ferramenta, é necessário que o material retenha as propriedades de dureza elevada mesmo em altas temperaturas de trabalho.

A dureza é a capacidade de um material de resistir à deformação causada pela penetração de outro material, sob a aplicação de uma carga, quer seja por abrasão (com uma lixa), indentação (perfuração com um objeto pequeno) ou riscando (com um objeto pontiagudo que se desloca). Assim, espera-se de um material considerado duro, não seja facilmente marcado pelo contato com outros e seja capaz de deformá-los sem deformar-se, como por exemplo a lâmina de uma tesoura. Nota-se que a generalidade do conceito de dureza mostra como essa propriedade depende da forma como é medida. Exemplos de materiais de dureza elevada são o vidro, o diamante e algumas cerâmicas; já os

exemplos de materiais pouco duros são o alumínio e o cobre. A dureza também pode ser vista, para metais, como a capacidade de resistir à deformação plástica, caracterizada por ser permanente.

O ferro é também um metal mole, mas sua dureza pode ser aumentada por meio da adição de outros elementos. Estes elementos podem ser intersticiais, como o carbono e nitrogênio, ou substitucionais, como o cromo ou vanádio. Como descrito anteriormente, estes elementos, em suas interações entre si e com o ferro, formam precipitados de carbetos e nitretos de elementos de liga e também fases de nitretos e carbetos de ferro. A presença destas fases e destes precipitados na microestrutura causa distorções e estresses na rede poli-cristalina do ferro em fase α -Fe. Essa complexa estrutura também impede a propagação de deslocamentos, que são as principais responsáveis por deformações plásticas. A dureza do aço H13, em temperaturas da ordem de 600°C, pode ficar em torno de 50HRC enquanto que num aço 4340, a dureza atinge apenas 27HRC.

Tenacidade: Tenacidade é a propriedade relacionada com a capacidade de o material absorver energia mecânica, sem que ocorra ruptura do mesmo. Se um material é tenaz ele pode sofrer um alto grau de deformação sem romper. Um dos fatores que influenciam essa propriedade é a presença de carbonetos oriundos do processo de fabricação do aço. A presença desses carbonetos promovem, durante a fase de trabalho das peças, grandes concentrações de tensões, com grande diminuição da tenacidade do aço podendo causar trincas. (N) Outro fator decisivo na tenacidade da liga metálica é o tratamento térmico aplicado no material após sua fabricação. Com o tratamento térmico é possível obter três tipos de estruturas que apresentam os melhores resultados quanto a energia de impacto: Esferoidizada (resfriamento lento), Martensita Revenida (resfriamento rápido) e Bainita (resfriamento constante em uma dada temperatura). Entre as três estruturas, a martensita revenida é a que apresenta melhor controle, portanto é usualmente a utilizada. A Bainita possui um resultado de energia de impacto, praticamente igual ou até maior que a martensita revenida, mas apresenta dificuldades para obtê-la em espessuras maiores que 4 mm, devido a diferença na velocidade de resfriamento entre a superfície e o núcleo. No caso da estrutura esferoidizada a energia de impacto é alta, mas a dureza dessa estrutura é baixa, prejudicando assim a resistência ao desgaste.

6.3. Tratamentos Termoquímicos

Nos últimos anos, surgiram vários processos de modificação superficial visando melhorar algumas propriedades dos aços, tais como dureza, e a resistência ao desgaste, à fadiga e à corrosão. Alguns processos consistem na formação de um revestimento superficial, isto é, um recobrimento. Exemplos de revestimentos de superfícies são a pintura, zincagem, cromagem, niquelagem e a deposição física ou química de vapor. Outros processos de modificação envolvem uma alteração física e/ou química na região superficial do material. Exemplos dessas modificações são a têmpera, a cementação, a nitrocarburização, a nitretação líquida e a gasosa, a implantação iônica por plasma e feixe de íons além da alteração composicional da superfície por laser.

As técnicas mais atuais fazem uso da implantação iônica ou do plasma para o tratamento de superfícies. A **implantação por feixe iônico**[145], utiliza um feixe com alta densidade de corrente proporcionando uma alta taxa de implantação na amostra. Como a área da amostra atingida pelo feixe é pequena e o custo de feixes iônicos com áreas maiores para o tratamento de peças largas e de geometria complexa é alto, a técnica torna-se inviável. Contornando essas dificuldades, foi desenvolvida a **implantação iônica por imersão em plasma**[146], que utiliza maior área de implantação com menor densidade de corrente, onde o plasma envolve completamente a peça tratada. Outro método recente é a **nitretação eletrolítica em plasma**[54] que surgiu como uma alternativa para aplicação industrial dos benefícios da nitretação por não necessitar de um sistema de baixa pressão para a formação do plasma. Neste método, a amostra é nitretada por meio de reações eletroquímicas que reduzem o nitrogênio da uréia formando pequenas bolhas que ficam adsorvidas na amostra. Devido a uma diferença de potencial, ocorre a formação de arcos entre o eletrólito e a amostra. Com o aumento da diferença de potencial, os arcos dão lugar a formação de um fino plasma ao redor da amostra, possibilitando a nitretação

6.4. Cálculo da Concentração Relativa de Elementos por XPS

A intensidade de um pico de XPS depende de muitos fatores, mas uma análise cuidadosa permite o seu uso para a determinação da concentração relativa de elementos químicos na região observada [147,85]. Dentro do modelo adotado, a área é utilizada como indicador de intensidade e seu valor, para um elemento X e um orbital i , é dado por:

$$I(i,X) = B \sigma(\omega, E_k(i,X)) \lambda_{total}(E(i,X)) n(i,X) \quad (A.1)$$

Em que B depende de aspectos instrumentais (como geometria fonte-amostra-detector e fluxo de fótons) e outras constantes; σ é a seção de choque de foto-absorção (tabelada [148]); λ_{total} é o alcance médio dos elétrons no material (aproximado como $\propto E_k^{0,71}$) e $n(i,X)$ é a concentração do elemento. Se estivermos interessados em concentrações relativas, o fator B é cancelado, de modo que se pode escrever:

$$C(X) = \frac{I(i, X)}{\sum_x I(i, X)} \quad (A.2)$$

As equações, A.6.8.1 e A.6.8.2 foram utilizadas, juntamente com tabelas de seção de choque, para todas as quantificações de elementos na superfície de amostras analisadas. Os valores encontrados para as concentrações relativas possuem erros de 10 a 20%.

6.5. Corrosão

6.5.1. Potencial de Eletrodo

Ao mergulharmos um metal em uma solução eletrolítica se inicia uma troca contínua de íons metálicos entre a fase cristalina e a fase aquosa. A velocidade de troca em uma direção não será igual ao da outra. Predominará a direção que diminua a energia livre do sistema.[149] À medida com que os íons do metal são dissolvidos na solução carregando-a positivamente, no metal cresce a carga negativa (devido ao excesso de elétrons deixados no metal). Cria-se então uma diferença de potencial na interface metal-solução. Esta diferença de potencial crescerá até alcançar um valor no qual a variação da energia de troca dos íons entre metal e solução seja nula. O valor desta diferença de potencial estável, denominado de “potencial de equilíbrio” E_{eq} , dependerá da natureza do metal e do eletrólito em que está submerso. Quando um metal é mergulhado em uma solução que contenha íons deste mesmo metal, ocorrerá que íons de metais nobres, como a platina, tenderão sempre a abandonar a solução para se depositar na superfície do metal, que terá um potencial positivo em relação à solução. Por outro lado, nos metais menos nobres, como o ferro e o zinco, seus íons tenderão a passar para a solução conferindo ao metal potencial negativo em relação à solução [149]. Em técnicas experimentais, o potencial de um eletrodo não pode ser medido diretamente em termos absolutos. No entanto, a diferença de potencial entre dois eletrodos pode ser medida. Assim, torna-se possível obter o potencial de um eletrodo de trabalho ET construindo-se uma pilha com este eletrodo mais um eletrodo de referência ER cujo potencial seja estável e possa facilmente ser reproduzido. No estudo da eletroquímica, adotou-se como padrão de medidas o potencial do eletrodo normal de hidrogênio ENH cujo valor de potencial é, por convenção, igual a zero. [105,149]. Como o eletrodo de hidrogênio é difícil de ser construído e usado, são preferidos na prática outros eletrodos de referência. Os potenciais de equilíbrio medidos com a ajuda desses eletrodos podem ser facilmente convertidos para a escala de hidrogênio se necessário. O ECS - eletrodo de calomelanos saturado, um dos mais usados, possui um potencial de $-241,5$ mV em relação ao ENH.[150]

A energia livre de um sistema eletroquímico varia com a concentração iônica na solução. Do mesmo modo varia o potencial do eletrodo e se obtém a equação de Nernst para potenciais de eletrodo:[149]

$$E = E_o + R T / (nF) \ln (SO/SR) \quad (A.3)$$

onde E é o potencial observado; E_o é o potencial padrão; R é a constante dos gases ideais; F é a constante de Faraday; T é a temperatura absoluta (em K), n é o número de elétrons envolvidos, SO é a concentração da espécie oxidada e SR é a concentração da espécie reduzida

6.5.2. Reações de Oxi-Redução

Para ocorrer a corrosão, é necessário que ocorram reações de oxidação - redução, que consistem de reações que cedem ou recebem elétrons. No nosso caso, o metal age como redutor, cedendo elétrons que são recebidos por uma substância, o oxidante, existente no meio corrosivo.[105,107]

A reação de oxidação gera íons metálicos na solução dissolvendo ou transformando o metal em algum composto como, por exemplo, um óxido, produzindo-se então a corrosão. Porém, para que o processo corrosivo prossiga é necessário que reações de redução consumam os elétrons produzidos, caso contrário, as reações atingiriam o equilíbrio e a corrosão cessaria.[105,107]

Para explicar o mecanismo eletroquímico da corrosão, pode-se esquematizar uma célula de corrosão, mostrada na Figura 29, cujos eletrodos sejam o ferro e o cobre e, o eletrólito seja água contendo cloreto de sódio. Sabe-se que, pelo valor do potencial eletroquímico, o ferro tem maior tendência para doar elétrons, atuando no sistema como o anodo e conseqüentemente cabendo ao cobre o papel de catodo.

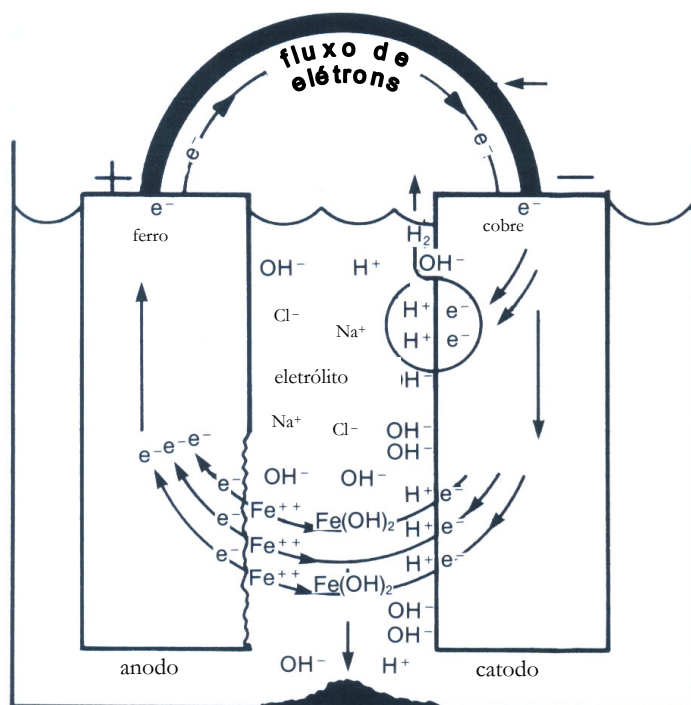


Figura 66: Esquema das reações e do fluxo de elétrons numa célula de corrosão. [151]

Um único material pode apresentar ambas as áreas anódicas e catódicas de uma célula de corrosão. Inicialmente, essas áreas não necessitam estarem fixas num mesmo local e podem estar adjacentes, ou estar bastante separadas. Variações na concentração de oxigênio no meio podem propiciar sobre a superfície o estabelecimento de um ânodo naquele local exposto ao meio contendo baixo teor de oxigênio. Isto leva a corrosão por causa da diferença de aeração.

Efeitos similares podem ocorrer de variações de concentrações de íons metálicos ou outra espécie de meio e de variações na homogeneidade da superfície metálica, pela presença de diferentes inclusões e contornos de grãos.

6.5.3. Polarização

Como dito anteriormente, o potencial eletroquímico de um metal reflete sua tendência de sofrer corrosão. Quando o potencial da superfície de um metal é modificado, devido a variações de

concentração, sobrevoltagem de um gás ou variação de resistência ôhmica, ocorre um fluxo de corrente, e o metal é dito polarizado. Se essa polarização é na direção positiva, ou seja, no sentido de aumentar o potencial, diz-se que o metal está anódicamente polarizado. Por outro lado se a polarização é na direção negativa, significa que o metal é catódicamente polarizado.

Os fenômenos de polarização promovem a aproximação dos potenciais das áreas anódicas e catódicas, produzindo aumento na resistência ôhmica do circuito, limitando a velocidade do processo corrosivo. Graças à existência destes fenômenos as taxas de corrosão observadas na prática são substancialmente inferiores às aquelas que ocorreriam caso as células de corrosão funcionassem ativamente em todas as condições dos processos corrosivos. A Figura 30 mostra um esquema da alteração no valor do potencial devido a polarização.

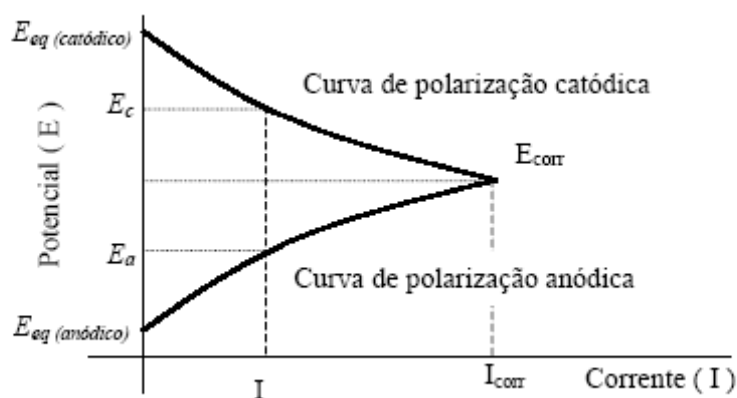


Figura 67: Esquema da mudança no valor do potencial devido a polarização.

6.5.4. Passividade

Passividade ou passivação refere-se à diminuição da reatividade química experimentada por certos metais e ligas sob condições particulares, devido à formação de uma película de produto de corrosão, que ajuda a diminuir os processos corrosivos. Esta película é denominada película passivante.

Os metais e ligas metálicas que se passivam são os formadores de películas protetoras. Como exemplo, podemos citar o cromo, o níquel, o titânio e os aços inoxidáveis que se passivam na grande maioria dos meios corrosivos. Outros exemplos são o chumbo, que se passiva na presença de ácido

sulfúrico e o ferro se passiva na presença de ácido nítrico concentrado, porém não se passiva na presença de ácido nítrico diluído.

Para o propósito deste trabalho, é necessário apenas, entender que passividade é uma condição existente na superfície do metal por causa da presença de um filme protetor que diminui grandemente a taxa de corrosão. A Figura 32 representa uma curva de polarização anódica idealizada para a superfície de um metal que pode ser passivado.

A curva de polarização da Figura apresenta três diferentes regiões de potencial que são identificadas como ativo, passivo e transpassivo.

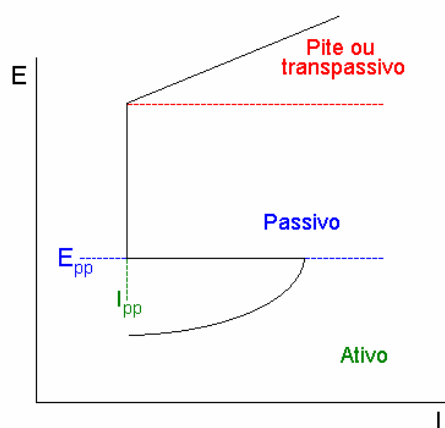


Figura 68: Esquema de uma curva de polarização anódica para um metal exibindo passividade.[110]

Na região ativa, a corrente inicialmente aumenta com o aumento do potencial. Mas, quando o potencial atinge valores de potencial de passivação (E_{pp}) a densidade crítica de corrente para passivação, I_{pp} é alcançada e um pequeno pico de corrente é observado. Isto é o princípio da passividade, embora o potencial seja aumentado para valores maiores, a densidade de corrente permanece baixa junto a densidade de corrente de passivação, I_{pp} , na região passiva. O potencial não pode ser aumentado indefinidamente porque os valores de densidade de corrente começam a subir, resultando em uma forma de corrosão muito acentuada, atingindo a região transpassiva.

Para uma superfície que não exhibe passividade, esta curva de polarização anódica apresentaria somente a região ativa da Figura 32, onde o potencial da superfície aumenta e a corrente (taxa de corrosão) também aumenta.

6.5.5. Potencial de corrosão

Para determinar se um dado metal ou liga irá sofrer corrosão sob determinadas condições é necessário conhecer suas tendências de corrosão. Para isso, uma das maneiras é determinar seu potencial de corrosão.

O potencial de corrosão de uma superfície metálica é controlado pela intersecção das curvas de polarização anódica e catódica onde as taxas de reações anódicas e catódicas são iguais. Por essa razão, ainda que um metal possa ser capaz de exibir passividade, sua taxa de corrosão irá depender de onde a curva de polarização catódica cruza a curva anódica do metal passivo. A Figura 33 mostra três possíveis casos.

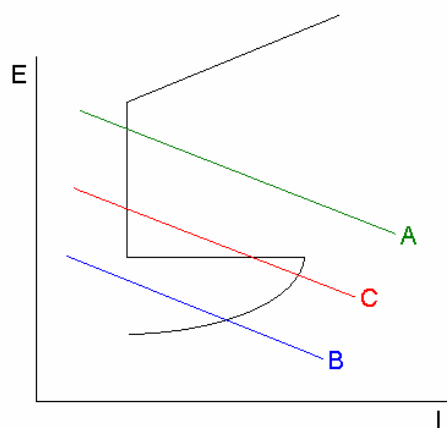


Figura 69: Intersecção de três possíveis curvas de polarização catódica com uma curva de polarização anódica para um sistema capaz de exibir passividade.

Se uma reação catódica produz uma curva de polarização tal como A, que indica condição de oxidação, o potencial de corrosão estará localizado numa região passiva, e o sistema exibe uma baixa taxa de corrosão. Se as reações catódicas produzem uma curva como a B, que é indicativo de condições de redução, o potencial de corrosão estará numa região ativa, e a taxa de corrosão pode ser alta. A curva C representa um caso intermediário, onde passividade, se existir, será instável e a superfície oscilará entre estados passivo e ativo.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar a composição das espécies do plasma em função da adição de CH_4 e tentar relacionar com a concentração de carbono e nitrogênio na superfície das amostras. Isso poderia explicar porque mesmo aumentando a quantidade de CH_4 no plasma, a concentração de carbono na superfície do material diminui.

Estudar a concentração de carbono e nitrogênio do perfil da camada, usando micro-sonda (SNMS ou WDS). Isso também poderia ajudar a entender como a concentração de carbono e nitrogênio variam com a adição de CH_4 no plasma.

8. REFERÊNCIAS

- [1] G. Simon, Dissertação de Mestrado, Univ. Fed. do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul, Brasil, 1995.
- [2] K. H. Jack, *Acta Crystallographica*, v.3, p. 392-394, 1950.
- [3] A. Leineweber, H. Jacobs, F. Hüning, et al. *Journal of Alloys and Compounds* 288 (1999) 79–87.
- [4] S. Hoppe, *Surface and Coatings Technology* 98 (1998) 119-1204.
- [5] A. M. Merlo, *Surface and Coatings Technology* 174 –175 (2003) 21–26.
- [6] Th. Lampe, S. Eisenberg, E. Rodriguez Cabeo, *Surface and Coatings Technology* 174 –175 (2003) 1–7.
- [7] J. Slycke, L. Sproge, J. Agren, *Scand. J. Metall* 1988;17(3):122-6.
- [8] G. Walth, *Heat Treat Met* 1995;33(3):65-73.
- [9] T. Bell, *Heat Treat Met* 1975;2(2):39-49.
- [10] T. Bell, *ASM handbook*, vol. 4, Heat treating. Ohio: ASM International 1994, p. 425-436.
- [11] T. Bell, Y. Sun, A. Suhadi, *Vacuum* 59 (2000) 14-23
- [12] M. Hudis, *Journal of Applied Physics*, v. 44, p. 1489-1496, 1973.
- [13] B. Edenhofer, Physical and metalurgical aspects of ionitriding. *Heat Treatment of Metals*, v.1, part.1, p.23-28, 1974.
- [14] E. Haruman, T. Bell, Y. Sun, *Surface Engineering* 1992; 8275-82.
- [15] C. A. Figueroa, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Brasil, 2005.
- [16] E. Nasser, *Fundamentals of gaseous ionization and plasma electronics*. New York. John Wiley & Sons, INC, p.184, 1971.
- [17] S. M. Rossnagel et al., *Handbook of plasma processing technology – fundamentals, etching, deposition and surface interactions.*, New Jersey, Noyes, p.523, 1989.
- [18] CPEP NASA
- [19] R. Wei, *Surf. Coat. Technol.* 83, 218 (1996).
- [20] C. A. Figueroa, E. Ochoa, and F. Alvarez, *J. Appl. Phys.*, May 2003
- [21] R. M. M. Riofano, Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo - São Carlos, 1997.
- [22] T. Bell, *Fundamentals of Plasma Chemistry. Journal of Vacuum Science Technology*, v.16, n.2, p. 418-19, 1979.
- [23] L. Petitjean, A. Ricard, Emission spectroscopy study of N₂-H₂ glow discharge for metal surface nitriding. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v.17, p.919-929, 1990.
- [24] D. W. Hess, Plasma-material interaction. *Journal of Vacuum Science Technology A*, v.8, n.3, p.1677-1684, 1990.
- [25] B. Chapman, *Glow discharge process - sputtering and plasma etching*. New York, John Wiley & Sons. Cap. 4, p.77-138, 1980.
- [26] C. Ruset, The influence of pressure on temperature uniformity in the plasma nitriding process. *Heat treatment of metals*, v.3, p.81-84, 1991.

-
- [27] C. Alves Jr., Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, Brasil, 1995.
- [28] B. Edenhofer, Production ionitriding. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS, Source book on nitriding, Metals Park, p.181-5, 1986.
- [29] J. Kazior, A. Mlinari, C. Janczur, T. Pieczonka, Microstructural characterization and properties of thermochemically treated iron-based alloys. *Surface and Coatings Technology*, v.25, p.1-8, 2000.
- [30] Miola, E. J.; Souza S. D.; Olzon-Dionysio M. S.; Spinelli D. & DOS Santos C. A., Surf. and Coat. Tech. v.116-119, p.347-351, 1999.
- [31] H. R. Kaufman, J. J. Cuomo, M. E. Harper, Technology and applications of broad-beam ion sources used in sputtering. *Journal of Vacuum Science and Technology*, v.12, n.3, p.725-756, 1982.
- [32] A. M. Howatson, Descargas electricas en gases. Madrid, Urno. P.198, 1965.
- [33] T. Lampe, et al. *Surface Engineering*, v.9, n.9, p. 69-76, 1993.
- [34] J. Michalski, *Surf. Coat. Technol.* 59 (1993) 321., 1993.
- [35] G. G. Tibbetts, *J. Appl. Phys.* 45(11) (1974) 5072-5073.
- [36] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, A. Wiley-Interscience Publication, USA, 1994.
- [37] P. G. Shewmon, *Diffusion in Solids* McGraw Hill, New York, 1963.
- [38] D. E. Jiang and Emily A. Carter *Physical Review B* 67, 214103 (2003). X C4
- [39] J. D. Kamminga, T. P.C.Klaver, K. Nakata, B. J. Thijsse, G. C. A. M. Janssen. *J. Computer-Aided Mat. Design* 10, 1 (2003).
- [40] G. Abrasonis, J. P. Rivière, C. Templier, A. Declémy, L. Pranevicius, X. Milhet, *J. Appl. Phys.* 97, 083531, 2005.
- [41] C. O. Bennett, J. E. Myers, *Momentum, Heat, and Mass Transfer*, 3rd Ed., McGraw-Hill, Inc., New York, 1982.
- [42] L. F. Zagonel, R. L. O. Basso, F. Alvarez, *Plasma Process. Polym.* 2007, 4, S736–S740.
- [43] R. W. K. Honeycombe and H. K. D. H. Bhadeshia. *Steels – Microstructure and Properties*, 2° ed. Edward Arnold, 1995.
- [44] L. F. Zagonel, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Brasil, 2006.
- [45] S. R. Kasi, H. Kang, C. S.Sass, et. al. *Surface Science Report* 10 (1989) 1.
- [46] C. Alves Jr, *Nitretação em plasma – Fundamentos e aplicações*, EDUFRN, Natal, 2001.
- [47] H. Michel, T. Czerwec, M. Gantois, et al. *Surf. And Coat. Tech.* 72 (1-2): 103-111 1995.
- [48] O. T. Inal, et al., A review of plasma surface modification: process, parameter, and microestrutural characterization. In: International Conference On Íon Nitriding/Carburizing, 2. Cincinnati, 1989. Proccedings. Materials Park, ASM International, 1989.
- [49] S. F. Brunatto, Dissertação de Mestrado, Univ. Fed. de Santa Catarina, Santa Catarina, Brasil, 1993.
- [50] L. C. Fontana. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, Brasil, 1991.
- [51] A. C. Balles, Dissertação de Mestrado, Univ. Fed. do Paraná, Paraná, Brasil, 2004.

- [52] K. T. Rie, Th. Lampe, Effect of carbon on the microstructure of plasma nitrocarburized steels. Heat Treatment '84. The Metals Society, Book312, 1984, 33.1-33.6.
- [53] J. Hadfield, An investigation of the layers produced by plasma nitrocarburising. MSc. Thesis, University of Birmingham, 1986.
- [54] X. Nie, et al., Surface and Coatings Technology, v.139, p.135-142, 2001.
- [55] R. S. Denton, Ion nitriding vs chrome plating for automotive fender dies. *Heat Treating*, v.22, n.8, p. 20-23, 1990.
- [56] B. Edenhofer, Production ionitriding. Metal Progress, v.109, p.38-42, 1976.
- [57] J. M. O'Briem, Plasma (ion)nitriding. *Metals Handbook ASM*. v.4, p.420-424, 1991.
- [58] B. Edenhofer, Physical and metallurgical aspects of ionitriding. Heat treatment of metals, v.1, part.1, p.23-28, 1974.
- [59] K. H. Jack, The Iron-nitrogen sytem: The Crystal Structures of ϵ -Phase Iron Nitrides. *Acta Crystallographica*, v.5, p. 404-411, 1952.
- [60] M. Hansen, Metallurgy and metallurgical engineering series. MacGraw-Hill Book Company, p.671, 1958.
- [61] R. Wei, et al., The effects of low-energy-nitrogen-ion implantation on the tribological and microstructural characteristics of AISI 304 stainless steel. Journal of tribology-transactions of the asme, v.116, n.4, p.870-876, 1994.
- [62] B. Larisch, U. Brusky, H. J. Spies, Plasma nitriding of stainless steels at low temperatures. Surface and Coatings Technology, v.116-119, p.205-211, 1999.
- [63] X. L. Xu, et al., Microstructural characterization of plasma nitrided austenite stainless steel. Surface and Coatings Technology, v.132, p.270-274, 2000.
- [64] D. L. Williamson, et al., Metastable phase formation and enhanced diffusion in FCC alloys under high dose, high flux nitrogen implantation at high and low ion energies. *Surface and Coatings Technology*, v.65, p.15-23, 1994.
- [65] X. Y. Li, Low temperature plasma nitriding of 316 stainless steel – nature of S phase and its thermal stability. *Surface Engineering*, v.17, n.2, p.147-152, 2001.
- [66] Y. Jirásková, C. Blawert, O. Schneeweiss, Termal stability of stainless steel surfaces nitrided by plasma immersion ion implantation. *Physica Status Solid*. v.(a)175, p.537-548, 1999.
- [67] D. Andriamandroso, et al., Mössbauer Resonance Studies on Sn substituted Fe₄N. Materials Research and Bulletin, v.19, p.1187-1194. 1984.
- [68] T. Liapina, et al., *Acta Materialia* 52 (2004) 173-180.
- [69] J. Bainbridge, Mössbauer and X-Ray Investigation of ζ -Fe₂N. *Journal Physics Chemical Solids*, v. 34, p.1579-1586, 1973.
- [70] T. Moriya, et al., Mössbauer Effect in Iron-Nitrogen Alloys and Compounds. *Journal Physical Society of Japan*, v.35, n.5, p.1378-1385, 1973.
- [71] K. H. Jack, The iron-nitrogen system: the structures of γ' -Fe₄N and ϵ -Fe₂N. *Proceedings of the Royal Society of London A*, v.105, p.34-41, 1948.

-
- [72] Y. Inokuti, et al., Formation of ϵ -Fe₃N, γ -Fe₄N and α'' -Fe₁₆N₂ on the surface of iron. *Metallurgical Transactions A*, v.6, p.773-784, 1975.
- [73] Takahashi, M. and SHOJI, H., α'' -Fe₁₆N₂ - giant magnetic moment or not. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v.208, p.145-157, 2000.
- [74] K.H. Jack, The occurrence and the crystal structure of α'' -iron nitride: a new type of interstitial alloy formed during the tempering of nitrogen-martensite. *Proceedings of the Royal society of London A*, v.208, p. 216-224, 1951.
- [75] H. K. D. H. Bhadeshia, *Materials Science and Technology*, Vol. 5, 1989, pp. 131-137.
- [76] E. Oberg, et al., "Machinery's Handbook," 25th ed., Industrial Press Inc., 1996, p. 406.
- [77] J. C. Benedik, D. J. Moracz, WALLACE, J. F., 1970.
- [78] M. Gantois, et al., Identification of the reactive species and modeling of the ion nitriding process. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON HEAT TREATMENTS OF MATERIALS, 6, Chicago. *Proceedings. Metals Park*, ASM International. p.55-66, 1988.
- [79] E. Ochoa, C. A. Figueroa, D. Wisnivesky, and F. Alvarez, *Anais da 1ª Conf. Bras. Sobre Temas de Tratamento Térmico*. São Paulo, Brasil, 2004.
- [80] S. Benedicts, G. Dilecce, C. Gorse, He-N₂ radiofrequency discharge: influence of N₂ on discharge and afterglow. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, v. 11, n. 3, p.335-55, 1991.
- [81] A. Tonegawa, et al., Hollow cathode ion source for application to an implanter. *Vacuum*, v.36, n.1-3, p.18-8, 1986.
- [82] A. Ricard, et al., Nitrogen atoms in Ar-N₂ flowing microwave discharges for steel surface nitriding, *Materials Science and Engineering*, v.139, p.9-14, 1991.
- [83] B. Kulakowska-Pawlak, W. Zyrnicki, Spectroscopic investigations into plasma used for nitriding of steel and titanium, *Thin Solid Films*, v.230, n.2, p.15-20, 1993.
- [84] S. Dressler, Plasma parameter control for industrial situations: the role of hot wall plasma nitriding furnaces. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING /CARBURIZING, 2, Cincinnati, 1989. *Anais. Proceeding Materials Park*, ASM International, 1989, p.183-193.
- [85] D. Briggs, M. P. Seah, *Practical Surface Analysis, V.1—Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. John Wiley & Sons: Chichester, Second Edition. 1996 658.
- [86] E. Rutherford. *Phil. Mag.* 28 (1914) 305.
- [87] G. Beamson, S. R. Haines, N. Moslemzadeh, P. Tsakirooulos, P. Weightman, and J. F. Watts, *Surf. Interface Anal.* 36 (2004) 275.
- [88] <http://www.uksaf.org/tech/xps.html>. Agosto de 2007.
- [89] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol and K. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics Inc., Eden Prairie, USA (1992).
- [90] *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, D. Briggs and J. T. Grant, Eds., IM Publications, Chichester, 2003 ISBN: 1-901019-04-7

- [91] M. P. Seah, W. A. Dench, Surf. Interface Anal. 1 (1979) 2.
- [92] D. A. Shirley, High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. Phys. Rev. B 1972; 5(12):4709-14.
- [93] L. Reimer, Scanning Electron Microscopy – Physics of image formation and microanalysis. Springer: Berlin. 1985 450.
- [94] B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction (Addison-Wesley, Reading, 1978).
- [95] H. M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. J. Appl. Cryst., n.2, p.65-71, 1969.
- [96] F. M. S. Carvalho, Dissertação de Mestrado, Univ. do Est. de São Paulo, São Paulo, Brasil, 1996.
- [97] L. A. Gobbo, Dissertação de Mestrado, Univ. do Est. de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2003.
- [98] J. E. Post, D. L. Bish, Modern Powder Diffraction. Mineralogy Society of America, v.20, p.277-308.
- [99] R. A. Young, The Rietveld Method. International Union of Crystallography, Cap.1, p.1-38.
- [100] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër, P. Scardi, J. Appl. Cryst. (1999), 32, 36-50.
- [101] Meyers and Chawla (1999). "Section 3.8", Mechanical Behavior of Materials. Prentice Hall, Inc.
- [102] JIS G0562. Methods of measuring nitrided case depth for iron and steel. Surface Engineering. v.11, n.1, p.57-60, 1995.
- [103] W.C. Oliver, G.M. Pharr, JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH 7 (6): 1564-1583 JUN 1992.
- [104] W.C. Oliver, G.M. Pharr, JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH 19 (1): 3-20 JAN 2004
- [105] V. Gentil, Corrosão, 2ª ed. Rio de Janeiro, Editora Guanabara 5. A. p.1-74,163-181, 1987.
- [106] V. A. Guimarães, Tese de Doutorado, Univ. Est. de Campinas, São Paulo, Brasil, 2002.
- [107] O. V. D'Alkaine, A. O. Ruúvulo Filho, Apostila do curso Corrosão e proteção, pinturas industriais - parte 1 – Corrosão. UFSC, 1984.
- [108] M. G. Fontana, Corrosion engineering; 3th edition, New York. McGrall-Hill International Editions, USA, 1986.
- [109] Metals Handbook, ASM International, 9th edition, Ohio, v.13, p.120, 1997.
- [110] A. Paschoal, Dissertação de Mestrado, Univ. de São Paulo, São Carlos, Brasil, 1998.
- [111] F. G. Mittelstädt, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil, 1993.
- [112] A. Suhadi, C. X. Li, T. Bell, Surf. Coat. Technol., v. 200, p. 4397-4405, 2006.
- [113] Y. Sun, T. Bell, Plasma surface engineering of low-alloy steel. Mater. Sci. Eng. A, v. 140, p. 419-434, 1991.
- [114] D. L. Cocke, M. Jurek-Rajman, S. Veprek, J. Electrochem. Soc. 136, 3655 (1989).
- [115] X. Wang, W. T. Zheng, H. W. Tian, et al., Appl. Surf. Sci. 220 (2003) 30–39.
- [116] R. N. Panda, N. S. Gajbhiye, J. Magn. Magn. Mater. 195 (1999) 396–405.
- [117] L. Lefèvre, T. Belmonte, T. Czerwicz, A. Ricard, and H. Michel, Appl. Surf. Sci. 153, 85 (2000).
- [118] E. J. Miola, S. D. de Souza, M. Olzon-Dionysio, D. Spinelli, H. R. Rechenberg, Phys. Stat. Sol. (b) 231(2), (2002) 385. Z57

-
- [119] A. Sokolowska, J. Rudnicki, P. Beer, L. Maldzinski, J. Tacikowski, J. Baszkiewicz, Surf. Coat. Technol., 142 (2001) 1040. Z58
- [120] M. K. Lei, Z. L. Zhang, Surf. Coat. Tech., 91 (1997) 25. Z59
- [121] L. Marot, L. Pichon, M. Drouet, A. Straboni, Mater. Lett. 44 (200) 35. Z60
- [122] M. K. Lei, J. Mater. Sci. 34 (1999) 5975. Z61
- [123] B. Larisch, U. Bruxky, H. J. Spies, Surf. Coat. Technol., 116 (1999) 205. Z62
- [124] Y. Sun, T. Bell Surf. Eng. 19 (2003) 331. Z63
- [125] S. Parascandola, W. Moller, Appl. Phys. Lett. 76, 2194, (2000).
- [126] P. Kizler, G. Frommeyer, R. Rosenkranz, Z. Metallkd. 85, 705 (1994).
- [127] Software M4 DBWS
- [128] Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), Gmelin-Institut für Anorganische Chemie and Fachinformationszentrum FIZ Karlsruhe, 1995.
- [129] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), Philadelphia (2000).
- [130] X-Ray diffracton database (JCPDS-ICDD Copyright 1996).
- [131] L.C. Gontijo et al. Surface and Coatings Technology 183 (2004) 10–17
- [132] G. Abrasonis and J. P. Rivière, J. Appl. Phys., Vol. 94, No. 12, 15 2003.
- [133] D. L. Cocke, M. Jurcik-Rajman, and S. Veprek, J. Electrochem. Soc. 136, 3655 (1989).
- [134] B. Larisch, U. Bruxky, H. J. Spies, Surf. Coat. Technol., 116 (1999) 205.
- [135] G. Husnain, Advanced Materials & Processes, 1995, vol. 148, no1, pp. 48AA-48CC.
- [136] Grips et al, Electrochimica Acta 51, 3461 (2006).
- [137] Hadbook of Corrosion Testing and Evaluation, W.H. Ailor, Jhon Willey, p. 184, 1971.
- [138] T. H. Zhang, et al, Vacuum, v. 45 (9), p. 945-950, 1994.
- [139] T. M. Wang, J. Shi, X. S. Zhang, Instrum. Methods B, v. 72 (1), p. 55-58, 1992.
- [140] C. A. Barbosa, R. A. Mesquita, Siderurgia Brasil Ed. 18.
- [141] D. Q. Wang, Z. Y. Shi, L. J. Zou, Appl. Surf. Sci., v. 214, p. 304-311, 2003.
- [142] A. Persson, et al., Surf. Coat. Technol., v. 146, p. 42-47, 2001.
- [143] Scheer, L., O que é aço. (Berns, H.) traduzido por Hahmann, H. B. São Paulo, EPU, Ed. da Universidade de São Paulo. Cap.1, p. 12-28, 1977.
- [144] C. A. S. Leandro, Tese de Doutorado, Univ. Est. Paulista, Guaratinguetá, São Paulo, Brasil, 2005.
- [145] R. Wei, et al., Surface and Coatings Technology, v.83, p.235-242, 1996.
- [146] C. Blawert, et al., Surface and Coatings Technology, v.85, p.15-27, 1996.
- [147] S. Hüfner, Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications. Springer-Verlag, Berlin, 1996, 2ª Ed.

- [148] J. J. Yeh, I. Lindau, Atomic Data and Nuclear Data Tables, 32 (1985) 1.
- [149] J. R. Galvele, Corrosion: Secretaria Geral de la Organización de los Estados Americanos, Programa Regional de Desarrollo Científico y tecnológico, Washington, 1979.
- [150] L. V. Ramanathan, Corrosão e seu controle. Hemmus. São Paulo c.a 1995.
- [151] C. G. Munger, Corrosion Prevention by Protective Coatings. Houston, National Association of Corrosion Engineers, cap.2, p.19-46, 1984.